பண்பறி பகுப்பாய்வு

(QUALITATIVE ANALYSIS)

ஆசிரியர்:
V. அலெக்சியேவ்

தமிழாக்கம்:
கே. கலியமூர்த்தி

தமிழ் நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

த. பா. நி. (க.வெ.) வரிசை எண்—809

பண்பறி பகுப்பாய்வு

(பட்டப் படிப்பிற்குரியது)

ஆசிரியர்

V. அலெக்சியேவ்

ரஷ்ய மொழியிலிருந்து ஆங்கிலத்தில் பெயர்த்தவர்

E. B. யுவரோவ்

தமிழாக்கம்

கே. கலியமூர்த்தி, எம்.எஸ்ஸி.
வேதியியல் உதவிப் பேராசிரியர்,
அரசினர் கலைக் கல்லூரி,
சேலம்.

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition—July, 1978

Number of Copies—2000

T. N. T. B. S. (C.P.) No. 809

QUALITATIVE ANALYSIS

V. ALEXEYEV

Translated from the Russian by
E. B. UVAROV

Translated from the English by
K. KALIYA MURTHY

Price Rs. 16–65

Published by the Tamilnadu Textbook Society under the Centrally Sponsored Scheme of production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture) New Delhi.

This book has been printed on concessional paper made available by the Government of India.

Printed by
Jeevan Press,
Madras-600 005.

அணிந்துரை

(திரு. செ. அரங்கநாயகம், தமிழகக் கல்வி அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பதினெட்டாண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் இளங்கலை வகுப்புவரை மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்றுவந்தனர். 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து அறிவியல் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளில் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்துள்ள நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மனநிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்று வருகிறது. இவ்வகையில் கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்களுக்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக்கழகமும் சென்னைப் பல்கலைக்கழகமும் ஆண்டுதோறும் எடுத்துவரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்லவேண்டும்.

வரலாற்றியல், அரசியல், உளவியல், பொருளியல், மெய்ப்பொருளியல், புவியியல், புவியமைப்பியல், மனையியல், கணிதவியல், இயற்பியல், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல், விலங்கியல், தாவரவியல், பொறியியல், சட்டவியல் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் மூல நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்று இருவகையிலும் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் நூல்களை வெளியிட்டு வருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான **பண்பறி பகுப்பாய்வு** என்னும் இந் நூல் தமிழ்நாட்டுப்பாடநூல் நிறுவனத்தின் **809**ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான **35** நூல்களையும் சேர்ந்து இதுவரை **844** நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந்நூல் மைய அரசு, கல்வி, சமூகநல அமைச்சகத்தின் 'மாநில மொழியில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்ட'த்தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

தமிழில் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும் என்பதே நம் குறிக்கோளாகும். கல்லூரிகளிலும் பல்கலைக்கழகங்களிலும் கலையியற் பாடங்களையும், அறிவியற் பாடங்களையும், தொழில்நுட்ப அறிவுப் பாடங்களையும் பயிலுகின்ற மாணவர்கள், அவற்றைத் தமிழில் பயில வேண்டும் என்பதை வலியுறுத்தி வருவதற்குக் காரணம், தமிழறிவு வளரவேண்டும் என்பதைவிட, தமிழ் மக்களின் அறிவு ஆற்றல் எளிதாக, விரைவாக வளரவேண்டும் என்பதுதான். 'எதிலும் தமிழ்; எங்கும் தமிழ்' என்னும் குறிக்கோளை நிறைவேற்ற வேண்டிய கடப்பாடு தமிழக ஆசிரியப் பெருமக்களையும் மாணவர்களையும் சார்ந்ததாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக்கழகங்களின் பல்வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம் கலந்த நன்றி உரியதாகுக!

செ. அரங்கநாயகம்

இந் நூல் பண்பறி பகுப்பாய்வின் பாடப் புத்தகம் ஆகும். இது பண்பறி பகுப்பாய்வின் அறிமுறை அடிப்படைகளைக் கொடுக்கிறது; பல்வேறு எதிர் அயனிகள், நேர்அயனிகளின் மிக முக்கிய மான வினைகளையும் அவைகளின் கலவைகளுக்கான பகுப்பாய்வின் முறைப்படுத்திய செய்முறைகளையும் விவரிக்கிறது. எதிர் அயனிகள் நேர் அயனிகளைக் கண்டறிவதற்கான சில பொட்டுச் சோதனைகளும் நுண்வேதிச் (microchemical) சோதனைகளும் ஆராயப்பட்டுள்ளன. டைட்டேனியம், வனேடியம், மாலிப்டினம், டங்ஸ்டன் ஆகியவற்றின் அயனிகளைக் கண்டறியும் சிறப்புச் சோதனைகளும் உலோகங்கள், உலோகக் கலவைகளின் பகுப்பாய்வுபற்றிய சிறப்பு அத்தியாயங்களும் உள்ளன.

வேதியியல் முக்கிய பாடமல்லாத உயர்கல்வி நிலைய மாணவர்களுக்கு இந் நூல் ஏற்றதாகும்.

1959 ரஷ்யப் பதிப்பின் திருத்திய வடிவம்.

பொருளடக்கம்

பக்கம்

1. தோற்றுவாய்

2. தொகுதி I-ன் எதிர் அயனிகள்

பக்கம்

தொகுதி II எதிர் அயனிகளுக்கான பகுப்பாய்வு வினைகளின் செய்முறை

4. தொகுதி III எதிர் அயனிகள்

பக்கம்

தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் வினைகளும் பகுப்பாய்வு செய்முறையும்

5. தொகுதி IV எதிர் அயனிகள்

தொகுதி IV எதிர் அயனிகளுக்கான வினைகளும் பகுப்பாய்வு செய்முறையும்

6. தொகுதி V எதிர் அயனிகள்

7. டைட்டேனியம், வனேடியம், மாலிப்டினம், டங்ஸ்டன் தனிமங்கள்

பக்கம்

8. நேர் அயனிகள்

9. பொதுமுறை பகுப்பாய்வு

(எதிர் அயனிகளையும் நேர் அயனிகளையும் கண்டறிதல்)

10. பொட்டுச் சோதனைகள்பற்றிய சுருக்கமான தகவல்கள்

பிற்சேர்க்கை



மி:கயில் வசிலியிலேவிச் லொமொனோசாவ்



அன்டாயின் லாரான்ட் லெவாய்சியர்



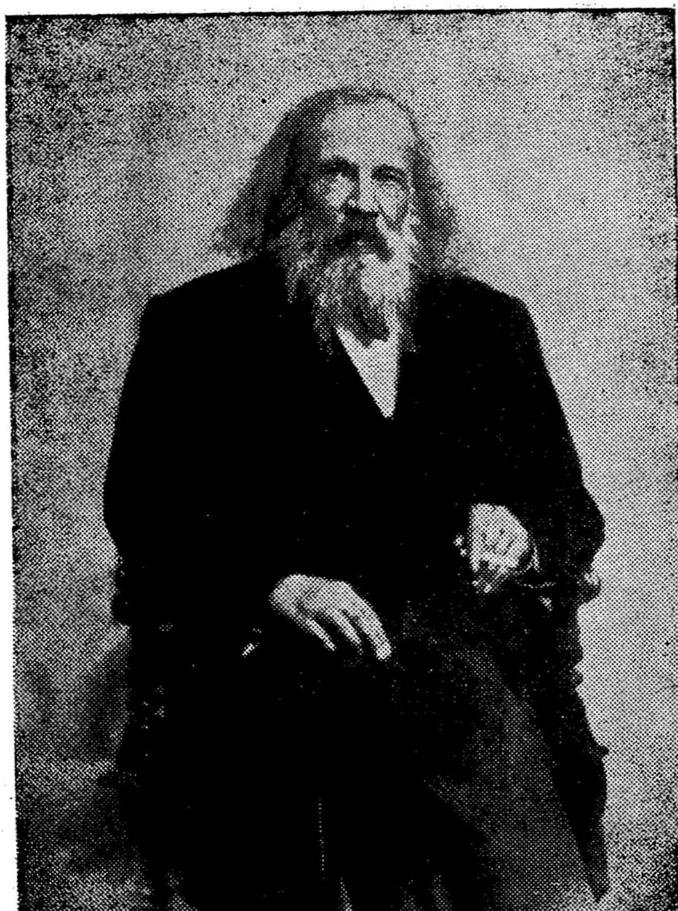
வெசிலீ மிகாய்லொவீச் செவர்கின்



ஜோசப் லூயி கே லூசக்



நிகலாய் அலெக்சாண்டிரோவிச் மென்சுட்கின்



மிட்ரி இவானேவிச் மெண்டலீவ்



லெவ் விளாடிமிரோவிச் பிசார்செவ்ஸ்கி



லெவ் அலெக்சாண்டிரோவிச் சுகாயெவ்



இவான் அலெக்சியேவிச் கபுல்கோவ்

1. தோற்றுவாய்

(1) தலைப்பும் பகுப்பாய்வு வேதியியலின் முறைகளும்

கலவைகள் அல்லது பொருள்களின் வேதியியல் இயைபை அறியப் பயன்படும் வேதியியல் பகுப்பாய்வு முறைகளுக்கு அறிமுறை அடிப்படையை (theoretical basis) அளிப்பதே பகுப்பாய்வு வேதியியலின் செயலாகும். முதலில் பொருள்களின் பண்பறி இயைபே பகுப்பாய்வில் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது; அதாவது அதில் எந்தெந்தத் தனிமங்கள் அல்லது அயனிகள் உள்ளன என்று கண்டுபிடிக்கப்படுகின்றன. பின்னர் பருமனறி இயைபு கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது. அதாவது அப்பொருளில் உள்ள தனிமங்களும் அயனிகளும் எவ்விகிதத்தில் உள்ளன என்று நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

ஒரு பொருளிலுள்ள தனிமங்கள் அல்லது அயனிகளைக் கண்டறிவதே பண்பறி பகுப்பாய்வின் குறிக்கோளாகும்.

ஒரு பொருளின் தனிப்பட்ட கூறுகளின் அளவுகளை நிர்ணயிப்பதே பருமனறி பகுப்பாய்வின் முதல் நோக்கமாகும்.

பருமனறி பகுப்பாய்விற்கு முன்பு பண்பறி பகுப்பாய்வு நிகழ்த்தவேண்டும் என்பது இதிலிருந்து புலப்படுகிறது. ஒரு பொருளிலுள்ள ஒரு குறிப்பிட்ட கூறினுடைய சதவிகித இயைபை நிர்ணயிக்கும் தேவை ஏற்படும்போதுகூட பண்பறி பகுப்பாய்வு நிகழ்த்த வேண்டியுள்ளது. அக் கூறினுடனுள்ள மற்ற மற்றத் தனிமங்கள் அல்லது அயனிகள் யாவை என்றறிந்தால்தான் அக்கூறின் பருமனறி இயைபை நிர்ணயித்தலுக்கான மிகத் தகுந்த முறையை நாம் தேர்ந்தெடுக்க முடியும்.

பொருள்களையும் அவைகளுடையும் மாற்றங்களையும் ஆராய்வதற்கான முறைகளில் மிக முக்கியமான ஒன்றாகப் பகுப்பாய்வு

வேதியியல், அதிலும் குறிப்பாகப் பண்பறி பகுப்பாய்வு இருப்பதால் இது மிகுதியான அறிவியல் மற்றும், செய்முறை முக்கியத்துவம் வாய்ந்ததாகும். வேதியியலுடன் தொடர்புள்ள அறிவியலின் பல கிளைகளான கனிமவியல், புவியியல், உடலியல், நுண் உயிரியல், மருத்துவம், வேளாண்மை ஆகியவற்றில் மிக முக்கியமான பங்கு வகிக்கிறது.

ஒவ்வோர் அறிவியல் ஆராய்ச்சியிலும் ஏதாவது ஒரு வழியில் வேதியியல் இயற்பாடுடன் பகுப்பாய்வு வேதியியல் முறைகளை ஆராய்ச்சியாளர் பயன்படுத்த வேண்டியுள்ளது. இதன் பயன்கள் எவ்வகையிலும் முக்கியத்துவம் குறைந்தவை அல்ல. நாட்டின் பொருளாதாரத்தில் வேதியியல் பகுப்பாய்வு கணிசமான அளவு முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளது. மிக முக்கியமான பல தொழிற்சாலைக் கிளைகளில் உற்பத்தியின் பெருக்கத்திற்கும், உற்பத்திக்கு இடையூறு நேராவண்ணம் இருக்கச் செய்யவும் வேதியியல் பகுப்பாய்வு பயன்படுகிறது. மண்வளம், உரங்கள், வேளாண்மை விளைபொருள்கள், பயனுள்ள கனிமங்கள் ஆகியவைகளின் வேதியியல் ஆய்விற்கும் இது இன்றியமையாததாக உள்ளது.

கொடுக்கப்பட்ட ஒரு பொருளிலுள்ள தனிமங்கள் அல்லது அயனிகளை அறிய, அதாவது பண்பறி பகுப்பாய்வு செய்ய வேதியியல் (chemical), இயற்பியல் (physical), இயற்பு வேதியியல் (physico-chemical) போன்ற பலவகையான முறைகளையும் பயன்படுத்தலாம். (இதுவே பருமனறி பகுப்பாய்விற்கும் பொருந்தும்.)

பண்பறி பகுப்பாய்வின் வேதியியல் முறைகளில் கண்டுபிடிக்க வேண்டிய தனிமம் அல்லது அயனி குறிப்பிட்ட பண்புகளுள்ள ஒரு புதிய சேர்மமாக மாற்றப்படுகிறது. அதன் தோற்றம் அதன் பண்புகளாலேயே நிரூபிக்கப்படுகிறது. அப்போது நிகழும் வேதிவினை பகுப்பாய்வு வினை எனப்படுகிறது. அவ் வினை நிகழக் காரணமாயுள்ள பொருள் வினை பொருள் எனப்படுகிறது.

பகுப்பாய்வு வினைகளில் பயன்படுத்தப்படும் பொருளின் அளவைக் கொண்டு பேரளவு (macro), நுண்ணளவு (micro), சிற்றளவு (semi micro), மிக நுண்ணளவு (ultra micro) பகுப்பு எனப் பகுப்பாய்வின் முறைகளிடையே வேறுபாடு ஏற்படுத்தப் பட்டுள்ளது.

பேரளவுப் பகுத்தலில் அதிக அளவு பொருள் (0·5—1 கி.) அல்லது கரைசல் (20—50 மி.லி.) பயன்படுகிறது. இதன் வினைகள் சாதாரண சோதனைக் குழாய்களில் (10—20 மி.லி.), முகவை அல்லது குடுவையில் செய்யப்படுகின்றன. வீழ்படிவுகள் கரைசல்களிலிருந்து வடிதாளின் மூலம் வடிகட்டிப் பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது.

பேரளவுப் பகுத்தலில் பயன்படும் அளவில் நூற்றில் ஒரு பங்குதான் பெரும்பாலும் நுண்ணளவுப் பகுத்தலில் பயன்படுகிறது; அதாவது ஒருசில மில்லி கிராம் திண்மம் அல்லது ஒரு மி.லி.-ன் பத்தில் சில பங்குகள் தனிப்பட்ட கூறுகள் மிகச் சிறிய அளவில் இருந்தபோதிலும் அவைகளை அறியவல்ல மிக்வும் நுட்பமான வினைகள் இதில் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. சொட்டு முறை அல்லது நுண்படிக ஆய்வு (micro-crystalloscopic) முறையால் இவ்வினைகள் நிகழ்த்தப்படுகின்றன. நுண்படிக ஆய்வு முறையில் இவ்வினைகள் பெரும்பாலும் நுண்ணோக்கித் தட்டின்மீது (microscope slide) நிகழ்த்தப்படுகின்றன. அப்போது உண்டாகும் படிகத்தின் உருவத்தை நுண்ணோக்கியைக் கொண்டு கண்டறிந்து பொருளிலுள்ள தனிமம் அல்லது அயனியை அறியலாம்.

சொட்டு வினைகள் (drop reactions) அல்லது பொட்டுச் சோதனைகளின்போது கரைசலின் நிறமாற்றமோ அல்லது நிறமுள்ள வீழ்படிவோ உண்டாகிறது. இச் சோதனைகள் பெரும்பாலும் வடிதாள் துண்டுகளின்மீது செய்யப்படுகின்றன. சோதனைக்கான கரைசலும் வினைப் பொருள்களும் ஒரு குறிப்பிட்ட வரிசை முறையில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றன. அறிய வேண்டிய கரைசலிலுள்ள அயனியைத் தெரிவிக்கும் வகையில் வினையானது தாளின்மீது நிறப்பொட்டுகளைத் தோற்றுவிக்கிறது. பல பள்ளங்களுடைய சிறப்புச் சொட்டுத் தட்டுகள், கண்ணாடித் தட்டுகள், பளிங்கு மூசைகள் முதலியவற்றிலும் இச்சோதனைகளைச் செய்யலாம்.

பேரளவு, நுண்ணளவுப் பகுப்புகளுக்கு இடைப்பட்டதாகச் சிற்றளவுப் பகுப்பு அமைந்துள்ளது. பேரளவுப் பகுப்பில் பயன்படும் அளவில் $\frac{1}{20}$—$\frac{1}{25}$ அளவுதான் இம்முறையில் பயன்படுகிறது. இது சுமார் 50 மி.கி. திண்மத்திற்கும் 1 மி.லி. கரைசலுக்கும் ஒத்திருக்கும்.

சிற்றளவுப் பகுத்தல், பேரளவுப் பகுத்தலைவிடப் பல வகைகளில் சிறந்ததாகும்; கவனத்துடன் செய்தால் மிகச் சரியான முடிவுகளைத் தருகிறது.

ஒரு மி.கி.-வை விடக் குறைவான பொருள்களை ஆராய மிக நுண்ணளவுப் பகுப்புப் பயனாகிறது. இதில் பலதிறப்பட்ட பகுப்பாய்வுகளும் நுண்ணோக்கியின் அடியில் நிகழ்த்தப்படுகின்றன.

பல வகையான பகுப்பாய்வுகளின் செய்முறைகளிடையே உள்ள வேறுபாடுகள் படம் 1-ல் முறையாகக் காட்டப்பட்டுள்ளன. இங்குக் கரைசலிலிருந்து வீழ்படிவுகளை நீக்கும் பல வழிகள் ஒப்பிட்டுக் காட்டப்பட்டுள்ளன.

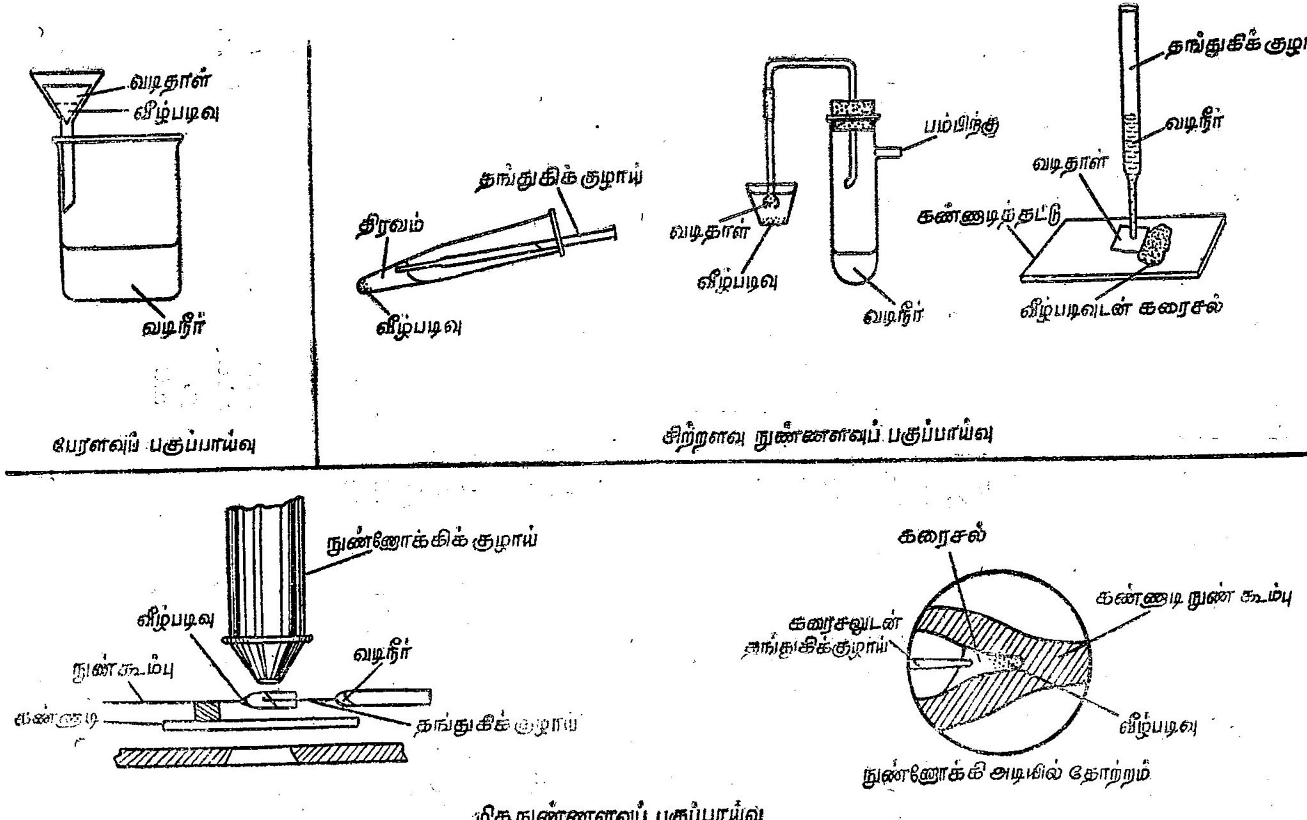
மற்றச் சோதனை முறைகளைப்போல் வேதியியல் பகுப்பாய்வு முறையும் பயன்படும் துறை கட்டுப்படுத்தப்பட்டுள்ளதாயுள்ளது. உதாரணமாகத் தற்போதுள்ள அறிவியல், தொழிலறிவியல் ஆகியவற்றின் பெருகிவரும் தேவைகளைப் பூர்த்தி செய்ய முடியவில்லை. மிகச் சிறிய அளவில் உள்ள மாசுகளையும் அவைகளின் அளவையும் நிர்ணயிக்கத் தகுந்த நிலை அடையவில்லை. குறைவான தரமுள்ள பொருள்களின் உற்பத்தியைத் தடுக்கவும் வினைகளைச் சீர்ப்படுத்தவும், பகுப்பாய்வின் முடிவுகள் குறிப்பிட்ட காலத்திற்குள் தேவைப்படுவதால், தொழிற்கூடங்களின் தேவைகளுக்கேற்ப வேதியியல் முறைகளின் வேகம் சில சமயங்களில் போதுமானதாக இல்லை.

இதன் காரணமாக வேதியியல் முறைகளைவிட இயற்பியல், இயற்பு வேதியியல் முறைகள் மேம்பட்டதாக உள்ளதால் அவைகள் பெரும்பான்மையாகப் பயன்பட்டுக்கொண்டிருக்கின்றன.

பொருள்களின் வேதியியல் இயைபிற்கும், சில பௌதிக பண்புகளுக்கும் இடையேயுள்ள தொடர்பின் அடிப்படையில் அமைந்தவை பௌதிக முறைகளாகும். புன்சன் சுடர், மின் வில் போன்றவற்றில் பொருள்களால் தரப்படும் வெளிவிடு நிற நிரலின் ஆய்வை அடிப்படையாகக் கொண்ட நிற நிரல் பகுப்பாய்வும் இதில் அடங்கியுள்ளது. சில தனிமங்களுக்கு உரித்தான நிற நிரல் வரிகளின் அலை நீளத்தைக் கொண்டு அத் தனிமங்கள் உள்ளனவா என்றறிய முடிகிறது. வரிகளின் செறிவைக்கொண்டு அத் தனிமங்களின் அளவுகளை நிர்ணயிக்க முடியும்.

நிற நிரல் முறை மிகவும் நுட்பமானதாகும் (சுமார் 10^{-6}—10^{-8} கி. தனிமங்களைக் கண்டுபிடிக்க முடியும்). குறுகிய நேரமும் சிறிதளவு பொருளுமே தேவைப்படுகிறது.

ஒரு பொருளைப் புற ஊதாக் கதிர்களால் தாக்கும்போது வெளிப்படும் ஒளிர்வை அடிப்படையாகக் கொண்ட ஒளிர்வுப்



படம் 1—பல்வேறு பகுப்பாய்வுமுறைகளில் கரைசலிலிருந்து வீழ்படிவைப் பிரித்தல்.

பகுப்பாய்வையும் நாம் குறிப்பிடவேண்டும். கண்ணுக்குப் புலப்படும் கதிர்களை நீக்கவல்ல ஒளி நீக்கி உள்ள பாதரச குவார்ட்ஸ் விளக்கு இக்கதிர்களைத் தருகிறது. ஒளிர்வுப் பகுப்பாய்வு நிற நிரல் பகுப்பாய்வைவிட நுட்பமானதாகும் (10^{-10} கிராமுக்குக் குறைவாயுள்ள பொருளையும் கண்டுபிடிக்க முடியும்). இருந்தபோதிலும் சில பொருள்கள்தான் ஒளிர்வுத் தன்மை பெற்றவை; அதனுல் இது பயனுகும் அளவு கட்டுப் பட்டுள்ளது. இருந்தபோதிலும் தொழில்றிவியலிலும், அறிவியலின் பல கிளைகளிலும் வெற்றிகரமாகப் பயன்படுத்தப் படுகிறது (கனிமங்கள், கரிமச் சேர்மங்களின் பகுப்பாய்வு, உயிரியல், மருத்துவம், வேளாண்மை, உணவுப் பொருள்கள், தோல் பதனிடும் பொருள்கள், கண்ணுடி தரம்பிரித்தல், எண்ணெய்க் கிணறு ஆய்வு ஆகியவற்றை ஆராய்வதில்).

பண்பறி பகுப்பாய்வில் பயன்படும் பௌதிக வேதியியல் முறைகளில் பரப்புக் கவர்ச்சிப் பகுப்பை நாம் முதலில் குறிப்பிடவேண்டும். இம்முறையில் கண்ணுடிக் குழாயிலுள்ள திண்ம உறிஞ்சியின் (உதாரணம் Al_2O_3) மூலம் ஆய்வுக்கரைசல் செலுத்தப்படுகிறது. பல அயனிகள் அல்லது பொருள்களின் *பரப்புக் கவர்ச்சி[1] பெரிதும் மாறுபட்டிருப்பதால் அவைகள் பிரிகை அடைகின்றன; அவைகளுக்கே உரித்தான நிறங்களைக் கொண்டோ அல்லது வேறுபட்ட நிறங்களுடைய சேர்மங்களை உண்டாக்கும் வினைப் பொருள்களுடன் வினைப்படுத்துவதாலோ அவைகளை உறிஞ்சியின் பத்தியில் கண்டுபிடிக்க இயலுகிறது.

அடுத்துச் சிறப்பான ஒரு கருவியில் (முனைவாக்கப் பதிவுக் கருவி–Polarograph) சொட்டும் பாதரஸ எதிர் மின்முனை கொண்டு கரைசலை மின்னுற்பகுக்கும் முனைவாக்கப் பதிவுக் கருவி முறையைப்பற்றிக் காண்போம். வோல்டேஜை அதிகரிக்கும் போது மின் அழுத்தத்தில் ஏற்படும் மாற்றத்தைக் காட்டும் வோல்ட் ஆம்பியர் வரைகோட்டை இக்கருவி தானுகவே பதிவு செய்கிறது. கரைசலிலுள்ள எதிர் அயனியைப் பண்பறி பகுப்பால் காட்டக் கூடியதோடுமட்டுமல்லாமல் அவைகளின் அளவை நிர்ணயிக்கவும் இவ் வரைகோட்டைப் பயன்படுத்தலாம்; இம்முறை மிகவும் நுட்பமானது, மிகக் குறுகிய காலமே தேவைப்படுகிறது. உலோகங்கள் உலோகக் கலவைகள் போன்ற

[1] ஒரு பொருளின் அயனிகள் அல்லது மூலக் கூறுகள் மற்ருெரு பொருளின் புறப்பரப்பு ஏட்டில் சுற்றுப்புறத்திலிருந்து அடர்ப்பிக்கப் படுவதே புறப்பரப்புக்கவர்ச்சி என்பதாகும்.

பொருள்களிலுள்ள மிகக் குறைவான மாசுகளை நிர்ணயிக்க இது மிகவும் தகுந்ததாகும்.

'பொருள்களை அடிப்படைத் துகள்களால் (elementary particles) தாக்கும்போது கதிரியக்க ஐசடோப்புகள் (புதுத் தனிமங்கள்) உண்டாகின்றன' என்ற கதிரியக்கத் தூண்டல் முறையையும், கண்டுபிடிக்கவேண்டிய தனிமத்தின் கதிரியக்க ஐசடோப்பைப் பயன்படுத்தும் தடம் அறி தனிம பகுப்பாய்வைப் பற்றியும் குறிப்பிடவேண்டும். இம்முறைகள் இப்புத்தகத்தில் மேலும் விளக்கப்படவில்லை.

பௌதிக, பௌதிக வேதியியல் முறைகளுக்குள்ள சிறப்பான பண்புகளின் காரணமாக அவைகள் பகுப்பாய்வில் சிறப்பான முக்கியத்துவம் கொண்டுள்ளன. இருந்தபோதிலும் வேதியியல் முறைகள் தொடர்ந்து முக்கியம் நிறைந்ததாகவே யுள்ளன. மேலும் இவைகள் பகுப்பாய்வு வேதியியலை அறிந்து கொள்ள மிகவும் முக்கியமானவையாயுள்ளன.

இப் புத்தகம் கனிமப் பகுப்பாய்வு முறைகளைமட்டும்பற்றியதாகும். கரிமப் பொருள்கள் மற்ற முறைகளால் ஆராயப்படுகின்றன. அவைகளில் மிக முக்கியமானவை சிறப்புப் புத்தகங்களில் (special manuals) விவரிக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

(2) பகுப்பாய்வுச் சோதனைகளை நிகழ்த்தும் முறைகள்

பகுப்பாய்வுச் சோதனைகளை உலர் மற்றும் ஈரமுறைகளால் நிகழ்த்தலாம். முன் முறையில் ஆராயவேண்டிய பொருளையும் தகுந்த வினைப் பொருளையும் திண்ம நிலையில் ஒருங்கே எடுத்துக் கொண்டு, உலர் வெப்ப நிலைக்குச் சூடு செய்யவேண்டும். இரண்டாவது முறையில் வினைப் பொருளுக்கும் ஆராயவேண்டிய பொருளுக்குமிடையே கரைசலில் நிகழும் வினை கண்டறியப் படுகிறது.

சில உலோகங்களின் உப்புகள், சுடரை நிறப்படுத்துவதை அடிப்படையாகக் கொண்ட சோதனைகளும் உலர் சோதனையில் அடங்கும். ஒளியற்ற சுடரில் பிளாட்டினக் கம்பியில் எடுக்கப் பட்டுள்ள சோடியம் உப்பைச் செலுத்தினுல் சுடரானது ஆழ்ந்த மஞ்சளாகிறது; பொட்டாசியம் உப்புகள் ஆழ்ந்த ஊதா நிறத்தைத் தருகின்றன; ஸ்டிரான்ஷியம்—இரத்தச் சிவப்பு, பேரியம்—பச்சை. அறியவேண்டிய பொருளில் இத் தனிமங்கள்

உள்ளதைத் தகுந்த சூழ்நிலையில் இந் நிறங்களைக்கொண்டு தெரிந்துகொள்ளலாம்.

சோடியம் டெட்ரபோரேட்டை (வெண்காரம்) $Na_2 B_4 O_7$. $10 H_2O$ அல்லது சோடியம் அம்மோனியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட்டை (மைக்ரோகாஸ்மிக் உப்பு) $Na NH_4 HPO_4 . 4H_2O$ சில உலோகங்களின் உப்புகளுடன் உருக்கும்போதும், அறியவேண்டிய பொருளுடன் $Na_2 CO_3$-ம் $K_2 CO_3$-ம் அல்லது Na_2CO_3-ம் KNO_3-ம் சேர்ந்த திண்மக் கலவையை இளக்கியாகக்கொண்டு உருக்கும்போதும், நிறமுள்ள மணிகள் உண்டாகின்றன. இச் சோதனையும் உலர்சோதனையில் அடங்கும்.

வெப்ப வேதியியல் முறைகள் (pyrochemical) கனிமங்கள், பாறைகள் ஆகியவற்றைப் பகுப்பாய்வதில் பெருவாரியாகப் பயன்படுகின்றன.

ஆராயவேண்டிய திண்மப்பொருளை ஒரு திண்ம வினைப் பொருளுடன் கடையும் மற்றொருமுறை சில சமயங்களில் பயனுகிறது. அறியவேண்டிய தனிமங்கள் நிறமுள்ள சேர்மங்களைத் தருகின்றன என்ற கருத்தை அடிப்படையாகக் கொண்ட இம் முறை 1898-ல் எஃப். எம். பௌவிட்ஸ்கி என்பவரால் தரப் பட்டது. உதாரணமாக, கோபால்ட்டை அறிய கோபால்ட் சல்பேட்டின் ஒரு சில படிகங்களை ஏறத்தாழ சமஅளவு திண்ம அம்மோனியம் தயோசயனேட் வினைப்பொருளுடன் சேர்த்துப் பளிங்குத்தட்டில் தேய்க்கும்போது கோபால்ட்டின் அணைவுச் சேர்மமான $(NH_4)_2 [Co (CNS)_4]$-ஐ இக்கலவை கொடுத்து நீல நிறமாக மாறுகிறது. இவ்வினை பின்வரும் சமன்பாட்டால் காட்டப்படுகிறது.

$$CoSO_4 + 4\, NH_4CNS = (NH_4)_2\ [Co(CNS)_4] + (NH_4)_2SO_4.$$

இவ் வினைகளை மிகச் சிறிய அளவு பொருள் கொண்டு நிகழ்த்தலாம்.

காற்றிலிருந்து பறப்புக் கவர்ச்சியால் பெறப்பட்ட நீரின் துணைகொண்டே வினைகள் கடைதலின்போது நடைபெறுகின்றன என்பதை இங்குக் கவனிக்கவேண்டும். எனவே, இது உண்மையான உலர் சோதனையாகாது.

உலர் சோதனைகள் துணைப் பங்கு வகிக்கின்றன; இவைகள் பொதுவாக முன்னோடிச் சோதனைகளாகப் பயன்படுகின்றன.

பொருள்களின் கரைசல்களிடையே நடைபெறும் ஈரச் சோதனைகள் மிகப் பெரும்பாலாகப் பண்பறி பகுப்பாய்வில் நிகழ்த்தப்படுகின்றன.

இச் சோதனைகளில் சோதனைக்குள்ளாகும் பொருள் முதலில் கரைக்கப்படவேண்டும். பொருள் நீரில் கரையக் கூடியதாயிருந்தால் வழக்கமாக நீர் அல்லது அமிலம் கரைப்பானாக உள்ளது. இரண்டாவது கரைப்பானில் நீரில் எளிதில் கரையத்தக்க உப்பாகப் பொருள் மாற்றப்படுகிறது. உதாரணமாக,

$$CuO + H_2SO_4 = Cu\,SO_4 + H_2O$$

$$Fe\,(OH)_3 + 3HCl = Fe\,Cl_3 + 3H_2O$$

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca\,(NO_3)_2 + H_2O + CO_2 \uparrow *$$

வினைகள் உண்மையிலேயே நிகழ்ந்தனவா என்று காட்டத் தக்க புற விளைவுகள், அல்லது எளிதில் உணரத்தக்க மாற்றங்கள் உடன் நிகழும் வினைகளே பண்பறி பகுப்பாய்வில் பயன்படுகின்றன. பொதுவான புறவிளைவுகள் :

(அ) கரைசலின் நிறமாற்றம்;

(ஆ) வீழ்படிவு தோன்றுதல் (அல்லது கரைதல்);

(இ) வாயுக்கள் வெளிப்படுதல்.

வீழ்படிவு தோன்றுதல் கரைசலின் நிறமாற்றம் ஏற்படுதல் ஆகிய உடனிகழக்கூடிய வினைகள் பெரும்பாலும் பயனாகின்றன.

பெரும்பாலான கனிமச் சேர்மங்களின் பகுப்பாய்வில் உப்புகள், அமிலங்கள், காரங்கள் ஆகியவற்றின் நீர்க்கரைசல்கள் பயனாகின்றன. அதாவது, அவைகள் நீர்க்கரைசல்களில் அயனிகளாகப் பிரிகின்றன. எனவே, ஈரச்சோதனைகளில் பெரும்பாலும் அயனிகளிடையே வினை நடைபெறுகின்றன. எனவே, இவ்வினைகளைப் பயன்படுத்தி தனிமங்கள் அளிக்கும் அயனிகளைத்தான் கண்டுபிடிக்கிறோம்; தனிமங்களைக்† கண்டுபிடிப்பதில்லை.

* ஒரு பொருள் வாயுவாக வெளிப்படுகிறது என்பதை மேல் நோக்கிய அம்புக்குறி காட்டுகிறது; கீழ் நோக்கிய அம்புக் குறி வீழ்படிவடைதலைக் காட்டுகிறது.

† ஒரு குறிப்பிட்ட அயனியை அறியும்போது அதற்கு ஒத்திசைவான தனிமத்தையும் அப்பொருளிலுள்ளதென அனுமானிக்கலாம்.

உதாரணமாக, $AgNO_3$ கரைசலுடன் வினைப்படுத்தி HCl-ல் அல்லது குளோரைடு கரைசல்களில் குளோரின் கண்டு பிடிக்கப்படுகிறது. தயிர் போன்ற வெண்ணிற வீழ்படிவாக AgCl கிடைக்கிறது. இது குளோரின் இருத்தலைக் குறிப்பதாக எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது.

$$HCl + AgNO_3 = AgCl \downarrow + HNO_3$$

$$CaCl_2 + 2\,AgNO_3 = 2AgCl \downarrow + Ca\,(NO_3)_2$$

இச் சமன்பாட்டில் வீழ்படிவான AgCl தவிர மற்ற எல்லா உப்புகளும் அயனிகளாக உள்ளன. எனவே, கடைசிச் சமன் பாட்டைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$Ca^{++} + 2Cl^{-} + 2Ag^{+} + 2NO_3^{-} = 2AgCl \downarrow + Ca^{++} + 2NO_3^{-}$$

Ca^{++}, NO_3^{-} அயனிகள் மாற்றமடையாமலிருப்பதால் அவைகள் சமன்பாட்டில் இருப்பது பொருளற்றதாகிறது; எனவே, அவைகளைச் சமன்பாட்டிலிருந்து நீக்கிவிடலாம்; எனவே,

$$2Cl^{-} + 2Ag^{+} = 2AgCl \downarrow$$

இதை இரண்டால் வகுத்தால்

$$Cl^{-} + Ag^{+} = AgCl \downarrow$$

இதுதான் இவ்வினையின் அயனிச் சமன்பாடு ஆகும். குளோரைடு கரைசலுக்கும் $AgNO_3$-க்கும் இடையே நிகழும் எந்த வினைக்கும் இதுவே அயனிச் சமன்பாடு ஆகும்.

சில்வர் குளோரைடு வீழ்படிவைக் கொடுக்க Ag^{+}, Cl^{-} அயனிகள் கரைசலில் வினைப்படுகின்றன என்பதே இவ் வினையில் முக்கியமானதாகும் என்பதை இந்த அயனிச் சமன்பாடு காட்டுகிறது. குளோரின், குளோரைடு அயனிகளாக இல்லாமல் வேறு அயனியாகவோ (உதாரணமாக, குளோரைட் ClO_3) அல்லது சிதைவடையாத மூலக்கூறுகளாகவோ (உ-ம் : குளோரோஃபாம், $(CHCl_3)$ இருக்குமானால் இந்த வினை நடைபெறுவதில்லை. $KClO_3$, $CHCl_3$ போன்ற பொருள்கள் குளோரினைக் கொண்டிருந்தாலும் அவைகள் சில்வர் நைட்ரேட்டுடன் AgCl வீழ்படிவைக் கொடுப்பதில்லை. எனவே, இவ்வினையைப் பயன்படுத்தி நாம் Cl^{-} அயனியைத்தான் கண்டுபிடிக்கிறோமே தவிர குளோரினைக் கண்டுபிடிப்பதில்லை என்பது தெளிவாகிறது. இதே

முறையில் Cl^- அயனிக்கான வினைப்பொருள் கரைசலிலுள்ள Ag^+ அயனியே தவிர $AgNO_3$ அல்ல. ஆகையால் $AgNO_3$-க்குப் பதில் Ag_2SO_4, CH_3COOAg கரைசல்களையும் பயன்படுத்தலாம்.

$$2NaCl + Ag_2SO_4 = 2\,AgCl\downarrow + Na_2SO_4$$

$$CaCl_2 + 2CH_3COOAg = 2AgCl\downarrow + (CH_3COO)_2Ca$$

ஒரு தனிமம் பல இணைதிறனுள்ள அயனிகளைக் கொடுக்குமானல் ஒவ்வோர் அயனியும் அதற்குரிய தனிச் சிறப்பான வினைகளைக் காட்டும். உதாரணமாக Fe^{+++} அயனி காரங்களுடன் செம்பழுப்புநிற $Fe(OH)_3$-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்கிறது; அப்படியிருக்க Fe^{++} அயனி காரங்களுடன் மங்கிய பச்சை நிற $Fe(OH)_2$ வீழ்படிவைத் தருகிறது. இதே முறையில் Cu^{++}, Cu^+ அயனிகள் MnO_4^-, MnO_4^{--} அயனிகள் முதலியவை வேறுபட்ட வினைகளைத் தருகின்றன. எனவே, ஆராயப்படும் பொருளிலுள்ள தனிமங்களின் இணைதிறன்கள் வழக்கமாகப் பண்பறி பகுப்பாய்வு முறையால் உறுதிப்படுத்தப்படுகின்றன.

ஈரச்சோதனைகளில் அயனிகளைத்தான் தடம் அறியமுடிகிறது; தனிமங்களை அல்ல. எனவே, பண்பறி பகுப்பாய்வில் தனிப்பட்ட பொருள்களின் ஆய்வில் அவைகளின் வாய்பாடுகளை உறுதிப்படுத்த முடிகிறது. உதாரணமாக, தகுந்த வினைகளால் ஆய்வுக்குட்பட்ட பொருளில் Na^+, Cl^- அயனிகளைக் கண்டறிந்து மற்ற அயனிகள் இல்லையென்ருல் அப்பொருள் NaCl என்று நாம் முடிவு செய்யலாம். அதே முறையில் Fe^{+++}, SO_4^{--} அயனிகளை மட்டும் அல்லது Fe^{++}, SO_4^{--} அயனிகளைமட்டும் நாம் கண்டால் அப்பொருளின் வாய்பாடு முறையே $Fe_2(SO_4)_3$ அல்லது $FeSO_4$ என்று நாம் எண்ணலாம். இதற்கு மாருகச் சிதைந்து அயனிகளாக மாருதக் கரிமச் சேர்மமாயிருந்தால் அதன் முற்றுரு வாய்பாட்டை உறுதிப்படுத்தக்கூடப் பண்பறி பகுப்பாய்வு மட்டுமல்லாமல், பருமனறி பகுப்பாய்வும் தேவைப்படுகிறது. எனவே, மின்னுற்பகுப்பு அடையாத சேர்மங்களை விட மின்னுற்பகுப்பு அடையும் சேர்மங்களைப் பகுப்பாய்வது எளிது.

பகுப்பாய்வு வேதியியலில் மின்னுற்பகுப்பு அல்லது அயனியாக்கல் பின்வரும் உட்கருத்துகளைக் கொண்டுள்ளது. மிக முக்கியமான எதிர் அயனிகள் மிகக் குறைவு; சுமார் 25 இருக்கும். இதே மாதிரி மிகத் தெரிந்த நேர் அயனிகள் எண்ணிக்கையும் இதே அளவுதான். ஆனல், இவைகள் உண்டாக்கும்

உப்புகள் 600-க்கும் மேல் உள்ளன. கரைசலில் இந்த உப்புகள் எல்லாம் அயனிகளாகப் பிரிகின்றன. இவைகளைப் பகுப்பாய்வில் தடம் அறிய முடியும். இந்த உப்புகளில் ஏதாவதொன்றை அறிய 50 அயனிகளின் வினைகள் தெரிந்தால் போதும். அயனிகளாகாத கரிமச் சேர்மங்களாயிருந்தால் அயனி வினைகளைப் பயன்படுத்த இயலாது. எனவே, அதுபோன்ற ஒவ்வொரு பொருளையும் அதனுடைய பௌதிக வேதியியல் பண்புகளைக் கொண்டுதான் கண்டுபிடிக்கமுடியும். ஆனால், இது மிகவும் கடினமான செயலாகும்.

(3) நுண்படிக ஆய்வு வினைகள்

பேரளவு வினைகள் மட்டுமல்லாமல், இப் புத்தகத்தில் பல அயனிகளுக்கான சில நுண்படிக ஆய்வுமுறை, மற்றும் சொட்டு வினைகளை ஆராயலாம். பத்தாம் அத்தியாயம் சொட்டு வினைகளை விளக்குவதால் நாம் இப்போது நுண்படிக ஆய்வு முறைகளை ஆராயலாம்.

வேதியியல் ஆய்வுகளுக்கு நுண்ணோக்கி முதன் முதலில் 1744-ல் பயன்படுத்தப்பட்டது. நைட்ரிக் அமிலத்தில் இரும்பு கரைவதை ஆராய்வதற்கு எம். வி. லோமனசோவ் என்ற ரஷ்ய விஞ்ஞானி இதை முதலில் பயன்படுத்தினார். நுண்ணோக்கிக் காட்சி பதிவீட்டின் முக்கியத்துவத்தை லோமனசோவ் நன்கு உணர்ந்திருந்தார்; பின்னர் நிகழ்த்திய பல ஆய்வுகளில் நுண்ணோக்கியைப் பெருவாரியாகப் பயன்படுத்தினார்.

வேதியியல் துறையில் பல முக்கியமானவைகளைக் கண்டுபிடித்த டி. இ. லோவிட்ஸ் என்ற மாபெரும் ரஷ்ய விஞ்ஞானி 1798-ல் பல உப்புகளின் நுண்ணிய படிகங்களை நுண்ணோக்கி மூலம் பார்த்தால் அவைகள் தனித்தன்மையுள்ள உருவங்களைக் கொண்டுள்ளன என்ற கருத்தை வெளியிட்டார். இதைப் பயன்படுத்தி அவ்வுப்புகளைக் கண்டறியலாம்.

லோவிட்ஸ் பல்வேறு உப்புப்படிவுகளின் படங்கள் சுமார் 100-ஐ வரைந்தார்; பகுப்பாய்விற்கு அவர் தன் கண்டுபிடிப்பைப் பயன்படுத்தினார். எனவே, லோமனசோவும் லோவிட்சும் நுண்படிக ஆய்வு முறையின் கர்த்தாக்கள் எனலாம். பி. என். அக்மடாவ் என்பவர் இதை விரிவுபடுத்தி 1873-ல் வேதியியல் ஆய்வில் நுண்ணோக்கியின் பயன் என்ற தலைப்பில் ஒரு சிறு நூலை வெளியிட்டார். படிகக் கோணத்தை அளக்க கோனியோமீட்டர் (Goniometer) என்ற கருவியை உருவாக்கிப் பகுப்பாய்விற்குப்

பயன்படுத்தினர். முதல், இரண்டாம் தொகுதி அயனிகள் உட்பட பல்வேறுபட்ட அயனிகளை அறிய நுண் வேதியியலில் பல முறைகளை ஏற்படுத்தினர். எனினும் 1890-க்குப் பின்னரே நுண் படிக ஆய்வு முறை விரிவாகப் பயன்படுத்தப்பட்டது. டி. எஸ். பெல்யான்கின் இதைப் பரவலாகப் பயன்படுத்திக் கனிமங்கள், பாறைகள் ஆகியவற்றை நுண்படிக ஆய்வு முறையால் பகுப்பாய்வதைப் பற்றிய சிறப்பு ஏடு ஒன்றை 1905-ல் வெளியிட்டார்.

கடந்த 20 ஆண்டுகளில் நுண்படிக ஆய்வு முறை சிறப்பாக யு.எஸ்.எஸ்.ஆர்.-ல் விரிவடைந்துள்ளது. பல சோவியத் வேதியியல் ஆராய்ச்சியாளர்கள் இதை வெற்றிகரமாக நடத்தி வருகிறார்கள்.

வேதி வினைகளில் உண்டாகும் படிகங்களின் உருவங்களை நுண்ணோக்கியால் பார்த்துக் கரைசலிலுள்ள அயனிகளை ஐய மறவும் விரைவாகவும் ஊகிக்க முடிகிறது.

படிகங்கள் அவைகளுக்குரிய உருவங்களை அடையத் தகுதியான படிகமாதல் சூழ்நிலை அமையவேண்டும். மெதுவான படிக வளர்ச்சி அதில் முக்கியமானதொன்றாகும். இலேசான அதிபூரித கரைசல்களில் நடைபெறும் படிகமாதல் தகுதியான படிகமாதல் வேகத்தைப் பெற்றுள்ளது. முதலில் மிகக் குறைந்த எண்ணிக்கையில் படிகக் கருக்கள் உண்டாகின்றன. அவைகளின் பரப்பில் தகுந்த அயனிகள் படிந்து படிகங்கள் சீராக வளர்ந்து பெரிய படிகங்களாகின்றன. மாறாக அடர் அதிபூரிதக் கரைசலில் படிகமாதல் நடைபெறும்போது எண்ணற்ற படிகக் கருக்கள் உடனே உண்டாகின்றன. அவைகள் பெரிதாக ஆவதில்லை. மேலும் துரிதமான படிகமாதலில் தனிப்பட்ட அயனிகள் மற்ற அயனிகளுடன் சரியான திசையமைப்பில் பதிவதற்கு நேரம் கிடைப்பதில்லை. சிறிய படிகங்கள் உண்டாவதால் அவைகள் தனித்தன்மை பெற்ற உருவமுடையவைகளாக இருப்பதில்லை, அடிக்கடி திரட்சி அல்லது மரம் போன்ற வரைதடங்கொண்டுள்ளவைகளாயுள்ளன.

அதிபூரிதத்தன்மையின் அளவு கொடுக்கப்பட்ட அயனியின் செறிவைப் பொறுத்துள்ளது; இது அயனியின் செறிவு அதிகரிக்கும்போது உயருகிறது. எனவே, நல்ல படிகங்களைப் பெற நீர்த்த கரைசல்களைப் பயன்படுத்தவேண்டும். மேலும் சேர்மத்தின் கரைதிறன் அதிகமாயிருந்தால் அதிபூரிதத்தன்மை குறைவாயிருக்கும். எனவே, ஒரு தகுந்த வினைப்பொருளைச்

சேர்த்துப் பொருளின் கரைதிறனை ஓரளவிற்கு உயர்த்துவது எப்போதும் பயனுள்ளதாகும். இது வினையின் நுட்பத்தைக் குறைத்தாலும் படிகமாதல் சூழ்நிலையைப் பெரிதும் சீர்ப்படுத்து கிறது. மெதுவான படிக வளர்ச்சி எய்த சிறந்த முறை, வினைப் படும் பொருள்களில் ஒன்றைத் திண்மமாக எடுத்துக் கொள்வ தாகும். அப் பொருள் கரைந்து சுற்றுப்புறங்களில் பரவும் போது குறிப்பாக சொட்டின் விளிம்புகளில் நல்ல சீரான படி கங்கள் வளர நேரம் கிடைக்கிறது.

இரண்டு வினைப்படும் பொருள்களும் கரைந்திருந்தால் அவைகளைக் கலப்பது உகந்ததல்ல. அவைகளின் சொட்டுகளை ஒன்றின் பக்கத்தில் ஒன்று வைத்து அவைகளை ஒரு மெல்லிய இழையால் அல்லது கண்ணாடி இழையால் தொடர்புபடுத்த வேண்டும். கரைதிறன் அதிகமாயிருந்தால் சொட்டை ஆவியாக் கினால் படிகமாதல் மெதுவாக நிகழ்கிறது.

நுண்படிக ஆய்வுமுறையில் மாசு இருக்குமானால் படிகத்தின் உருவமே முழுவதும் மாறிவிடும் என்பது நினைவுகூறத்தக்கது.

நுண்படிக ஆய்வு முறையின் செய்முறை மிகவும் எளிது. நீள்சதுர வடிவ கண்ணாடித் தட்டான (75×25 மி.மீ.) நுண் ணோக்கித்தட்டில் முன்கண்ட சூழ்நிலையில் சோதனை செய்யப் படுகிறது. தோன்றிய படிகங்கள் குறைவான பெரிதாக்குதல் நிலையில் நுண்ணோக்கியால் ஆராயப்படுகின்றன; *மேலுரைக் கண்ணாடிகளைப் பொதுவாகப் பயன்படுத்த வேண்டியதில்லை.

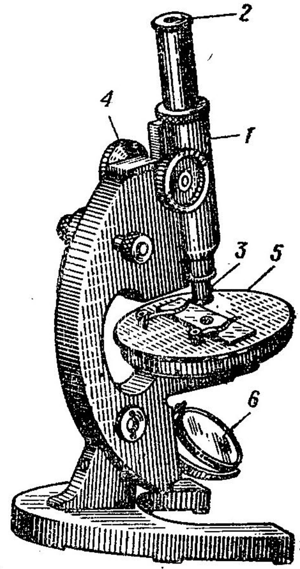
நுண்ணோக்கி (படம்-2) இரண்டு கண்ணாடி லென்ஸ் அமைப் புகள் (lens systems) பொருந்திய குழாய்; மேலுள்ளது கண் ணருகு லென்ஸ் (eye piece) 2, கீழுள்ளது 3 பொருளருகு லென்ஸ் (objective).

இந்தக் குழாய் பற்கள் பொளிந்த அமைப்பைக் கொண்டு 4 செங்குத்தாக நகரக் கூடியது. நுண்ணோக்கியின் பீடம் (substage) குழாய்க்கு அடியில் உள்ளது. பீடத்திற்குக் கீழுள்ள ஆடியிலிருந்து மீளும் ஒளி பீடத்திலுள்ள துவாரத்தின் மூலம் செல்லுகிறது.

முதலில் ஆடியைச் சரிசெய்து பார்வைப் புலம் நன்கு வெளிச்சமாகும்படி செய்யவேண்டும். சூரிய ஒளியை அல்லது

* உயிரியல் ஆய்வில் நுண்ணோக்கி அடியில் சொட்டுகளை மூடப் பயன் படும் சிறிய சதுர வடிவ மெல்லிய கண்ணாடிப் பட்டைகள்.

விளக்கொளியை இதற்குப் பயன்படுத்தலாம்; பொருளைக் கண்ணாடித் தட்டில் எடுத்துப் பீடத்தின் மீது வைக்கவும் (கண்ணாடித் தட்டின் அடிப்புறம் உலர்ந்திருக்க வேண்டும்). குறைவான பெரிதாக்குதலுக்கு நுண்ணோக்கியிலிருந்து 0·5 செ.மீ. தூரத்திற்குப்பொருளருகு லென்ஸ் நகர்த்தப்படுகிறது; இதற்குப் பக்க வாட்டிலிருந்து நுண்ணோக்கியைக் காணவேண்டும்.



படம் 2—நுண்ணோக்கி.

1. குழாய், 2. கண்ணருகு லென்ஸ், 3. பொருளருகு லென்ஸ், 4. பற்கள் பொளிந்த அமைப்பு, 5. பீடம், 6. கண்ணாடி.

கண்ணருகு லென்ஸில் இடது கண்ணை வைத்துக் கொண்டு குழாயை மெதுவாக உயர்த்த வேண்டும் (வலது கண்ணைத் திறந்திருக்கவேண்டும்). பொருள் நன்ருகத் தெரியும் வரைக் குமிழைத் திருகவேண்டும். இந்நிலையை அடைய முடியாவிட்டால் குழாய் மீண்டும் இறக்கப்படுகிறது (நுண்ணோக்கியைப் பக்கவாட்டில் பார்த்துக் கொண்டு), நுண்ணோக்கிக்கும் பொருளருகு லென்சுக்கும் இடைப்பட்ட தூரம் 0·5 செ.மீ. குறைவாக இருக்கும்படி செய்து கண்ணை, கண்ணருகு லென்சில் வைத்துக்கொண்டு மீண்டும் குழாய் மேலேற்றப்படுகிறது.

பொருளருகு லென்ஸ் கரைசலில் பட்டால் ஈரமாகிக்கெட்டு விடுமாதலால் கண்ணருகு லென்ஸ் மூலம் பார்த்துக் கொண்டே குழாயைக் கீழிறக்கக் கூடாது. பொருளருகு லென்சை ஒரு சொட்டுக் கரைசல் தொட்டுவிட்டால் உடனே அதை மென்மையான உலர்ந்த துணியால் துடைத்துவிட வேண்டும்.

அதிக உருப்பெருக்கத்திற்குப் (நுண்படிக ஆய்வுச் சோதனையில் அரிதில் பயன்படுகிறது) பொருளானது மேலுறைக் கண்ணாடியால் மூடப்பட்டுக் குழாயை உயர்த்துமுன் 0·5 மி.மீ. தூரத்தில் பொருளருகு லென்ஸ் இருக்கும்படி அமைக்கப் படுகிறது.

நுண்படிக ஆய்வு முறை வினைகள் பல வழிகளில் மிகவும் நுட்பமானவை.

இவ் வினைகள் மூலம் மைக்ரோகிராமில் பத்தில் அல்லது நூறில் ஒரு பொருளைக்கூடக் கண்டறியலாம். சில சமயங்களில் மைக்ரோகிராமில் பத்தாயிரத்தில் ஒரு பங்கைக் கூட அறிய முடியும். நுண்படி ஆய்வு முறையில் தூய்மையும் கவனமும் மிக முக்கியம். பயன்படும் வினைப் பொருள்கள் மிகத் தூய்மை யாக இருக்கவேண்டும்.

(4) வினைப் பொருள் கரைசல்களின் செறிவு

ஈரச் சோதனைகள் பெரும்பாலும் சோதனைக் குழாயில் செய்யப்படுகின்றன. வீணாவதைத் தடுக்க அறியவேண்டிய கரைசலையும் வினைப்பொருள்களையும் மிகுந்த கன அளவில் எடுத்துக்கொள்ளக் கூடாது. சோதனைக் குழாயில் பாதி கன அளவிற்கு மேல் திரவத்தின் மொத்த கன அளவு இருக்கக் கூடாது. 1—2 மி.லி. கரைசலுடன் நிகழ்த்தப்படும் வினை 5—10 மி.லி. கரைசலுடன் நிகழ்த்தப்படும் வினையைவிடத் தெளிவிலும் நம்பத்தக்க தன்மையிலும் எவ்விதத்திலும் குறைந்ததல்ல. மேலும் இது மலிவாயுள்ளது.

எவ்வளவு வினைப்பொருள் எடுத்துக்கொள்வது என்ற சந் தேகம் புது முகங்களுக்கு ஏற்படலாம். அவர்கள் நிறைய பொருள்களை எடுத்துக்கொண்டு வீணாக்குவார்கள்; பின்னர் காட்டப்படுவதுபோல் மிகுதியான வினைப்பொருள் வினையின் போக்கை வேண்டாத வகையில் மாற்றிவிடக்கூடிய தவறு ஏற்படலாம்.

அத்தகைய வீணாதலையும் சிக்கலையும் தவிர்க்கப் பண்பறி பகுப்பில் பயன்படும் கரைசல்களின் நார்மாலிட்டி சமமாயிருக்க வேண்டும். அதாவது சம அளவு கரைசல்களில் கரைந்திருக்கும் பொருள்கள் சமானமாயிருக்க வேண்டும். வினைச் சமன்பாட்டின் தேவையைப் பூர்த்தி செய்யும் வகையில் சம கன அளவு கரைசல் களில் பொருள்கள் கரைந்திருப்பதால் சோதனைகளை நிகழ்த்தும் போது தோராயமாக சம கன அளவு கரைசல்கள் கலக்கப்படு கின்றன. வழக்கமாக இரண்டு கிராம் சமான எடை ஒரு லிட்ட ரில் கரைந்துள்ள 2N கரைசல்கள் பயன்படுகின்றன.

ஒரு கிராம் சமான எடை என்பது வேதியியல் முறைப்படி ஒரு வினையில் 1 கிராம் (அல்லது சரியாக 1·008 கி.) ஹைட்ரஜ னுடன் சமானமானது என்பது நினைவுகூறத் தக்கது. 35·5 கி.

HCL அமிலம் 1 கிராம் ஹைட்ரஜன் கொண்டுள்ளதால் அது HCL-இன் கிராம் சமான எடையாகும். இது இதன் கிராம் மூலக்கூறு எடைக்கு அல்லது கிராம் மோலுக்கு சமம்; H_4SO_4-இன் கிராம் சமான எடை $\frac{1}{2}$ மோல் ($98/_2=49$கி);H_3PO_4-இன் கிராம் சமான எடை $\frac{1}{3}$ மோல் (32·67 கி),

ஒரு கிராம் அமில ஹைட்ரஜனை வெளியேற்ற எத்தனை கிராம் உலோகம் தேவைப்படுகிறதோ அவ்வுலோகம் உள்ள உப்பின் அல்லது காரத்தின் எடையே அதன் கிராம் சமான எடையாகும். கீழே பொருள்களின் சமான எடைகள் பட்டியலாக தரப்பட்டுள்ளன.

KOH, NaOH, NaCL, K NO_3......	1 மோல்
$Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, Na_2SO_4, $CuSO_4$	$\frac{1}{2}$ மோல்
$Al(OH)_3$, Fe Cl_3, Al PO_4, Na_3 PO_4	$\frac{1}{3}$ மோல்
$Al_2(SO_4)_3$, $Ca_3(PO_4)_2$	$\frac{1}{6}$ மோல்

கிராம் மூலக் கூறு எடையை வகுத்து கிராம் சமான எடையை பெறலாம் என்பது இவ்வுதாரணங்களிலிருந்து புலப்படுகிறது. அமிலங்களின் கிராம் சமான எடையை அறிய காரத்துவத்தாலும் (basicity), காரங்களினுடையதை பெற உலோகத்தின் இணைத்திறனாலும் (அல்லது OH தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையாலும்) உப்புக்களினுடையதை அடைய உலோக அயனி எண்ணிக்கை, இணைதிறன் ஆகிய இரண்டின் பெருக்குத் தொகையாலும் கிராம் மூலக்கூறு எடையை வகுக்கவேண்டும்.

ஒரு குறிப்பிட்ட வினையில் இவ்விதிகளை பயன்படுத்தி பெறப்படும் சமான எடையும், மற்றொரு வினையில் அதே பொருளின் சமான எடையும் வேறுபடலாம்; உதாரணமாக H_3PO_4-இன் சமான எடை அதன் கிராம் மூலக்கூறு எடையில் மூன்றில் ஒரு பங்காகும்; ஆனால் பாஸ்பாரிக் அமிலத்திலுள்ள மூன்று H^+ அயனிகளும் உலகோக அயனிகளால் பதிலீடு செய்யப்பட்டால்தான் மேற்கூறியது பொருந்தும்.

(1) $H_3PO_4+2NaOH=Na_2HPO_4+2H_2O$

இவ்வினையில் பாஸ்பாரிக அமிலம் ஈருப்பு மூலத்திறனுள்ளதாயிருக்கிறது.

(2) $H_3PO_4+NaOH=NaH_2PO_4+H_2O$.

இவ்வினையில் ஒருப்பு மூலத்திறனுள்ளது. எனவே முதல் வினையில் பாஸ்பாரிக் அமிலத்தின் கிராம் சமான எடை அதன் கிராம் மூலக் கூறு எடையில் பாதிதான். இரண்டாவது வினையில் கிராம் மூலக் கூறு எடையும் கிராம் சமான எடையும் சமம்.

ஆக்சிஜன் ஏற்றி, ஆக்சிஜன் ஒடுக்கி ஆகியவற்றின் சமான எடை வேறுமுறையில் கணக்கிடப்படுகிறது.

இரண்டு வினைப்படும் கரைசல்கள் வெவ்வேறு நார்மாலிட்டியை கொண்டிருந்தால் நார்மாலிட்டி அதிகமுள்ள கரைசல் குறைவான கனஅளவு தேவைப்படும். ஒரு வினையில் வினைப்படும் கரைசலின் கன அளவும் நார்மாலிட்டியும் எதிர் விகிதத்திலுள்ளன. இரு கரைசல்களின் கனஅளவையும் நார்மாலிட்டியையும் V_1, N_1 மற்றும் V_2, N_2 என்று முறையே குறிப்பிட்டால் அவைகளை பின்வருமாறு தொடர்பு படுத்தலாம்.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad \text{அல்லது} \quad V_1N_1 = V_2N_2.$$

இரண்டு கரைசல்களினுடைய கன அளவு, நார்மாலிட்டி பெருக்குத் தொகை சமமாயுள்ளது.

இவ்விதிகளின் உதவியால் ஒரு வினைக்கு தேவைப்படும் வினைப்பொருளின் கன அளவை கணக்கிடுவது எளிது. சான்றாக 2 மி.லி. 0.5 N $CaCl_2$ கரைசலுடன் வினைப்படுத்த தேவைப்படும் 0·1 N $AgNO_3$ கரைசலின் கனஅளவை பின்வருமாறு கணக்கிடலாம்.

$$\begin{matrix} N_1 & V_1 & & V_2 & N_2 \\ x \times & 0{\cdot}1 & = & 2 \times & 0{\cdot}5 \end{matrix}$$

$$x = \frac{2 \times 0{\cdot}5}{0{\cdot}1} = 10 \text{ மி. லி.}$$

பகுப்பாய்வு வினைகளில் குறிப்பிட்ட நார்மாலிட்டி உள்ள கரைசல்களை பயன்படுத்துவது ஏற்றது என்பது இவற்றிலிருந்து புலனாகிறது. கரைசல்களின் தயாரிப்பிற்கான முறைக்கு இரண்டு உதாரணங்களைக் காணலாம்.

உதாரணம் 1: 250 மி.லி. 2N பேரியம் குளோரைடு **கரைசல் தயாரித்தல்.**

விடை : இவ்வுப்பு இரண்டு நீர் மூலக்கூறுகளுடன் படிக மாகிறது. அதாவது இதன் வாய்பாடு $Ba\ Cl_2.2H_2O$. எனவே இதன் மூலக்கூறு எடை 244·3. முன்பு காட்டியிருப்பதற் கொப்ப இதன் கிராம் சமான எடை = கிராம் மூலக்கூறு எடை/2 = 244.3/2 = 122·2 கி. எனவே 1 லிட்டர் 2N பேரியம் குளோரைடு கரைசல் 244.3 கி. உப்பை கொண்டுள்ளது. 250 மி. லி. (0.25 லி.) 2N கரைசல் தயாரிக்க $244.3 \times 0.25 = 61.1$ கி $BaCl_2.2H_2O$ தேவைப்படுகிறது.

இந்த அளவு உப்பை எடையிட்டு 250 மி. லி. அளவறி குடுவையில் (measuring flask) எடுத்துக்கொண்டு சூடான நீரில் கரைத்து, குளிரவைத்து நீரை சேர்த்து (நீண்ட கழுத்துடைய குறியிடப்பட்ட குடுவை அளவறி குடுவை) 250 மி. லி. வரை நிரப்பு.

உதாரணம் 2 : ஒரு லிட்டர் தோராயமான 2N ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கரைசலை ஒப்பு அடர்த்தி 1.19 உள்ள அடர் அமிலத்திலிருந்து தயாரித்தல்.

விடை : Hcl-இன் கிராம் சமான எடையும் கிராம் மூலக் கூறு எடையும் சமம். இது 36.5 கி. ஆகும். எனவே நாம் $36.5 \times 2 = 73$ கி. Hcl எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். இவ்வளவு எடையுள்ள ஹைட்ரஜன் குளோரைடு உள்ள அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தின் அளவை கணக்கிடலாம். வேதியியல் நோக்கீட்டு நூலில் (reference books) முக்கியமான அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் ஒப்பு அடர்த்தியும் சதவீத அடக்கமும் (percentage content) பட்டியலாகத் தரப்பட்டுள்ளன. அந்த பட்டியலில் 1.19 ஒப்பு அடர்த்தி உள்ள ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் 37.23% ஹைட்ரஜன் குளோரைடு இருப்பதாக அறிகிறோம்.

100 கி. அடர் அமிலம் 37.23 கி. Hcl கொண்டுள்ளது.

x கி. அடர் அமிலம் 73 கி. Hcl கொண்டுள்ளது.

எனவே $x = \frac{73 \times 100}{37.23}$ 196.1 கி. அடர் அமிலம்.

இந்த அளவு எடையிட்டு எடுத்துக்கொள்வதற்குப் பதில் இந்த எடையை கனஅளவாக மாற்றிவிடலாம். அதுதான்

எளிது. ஒரு மி.லி. ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் எடை 1.19 கி. என்றுள்ளதால் 196.1 கி. அடர் அமிலத்தின் கன

அளவை கணக்கிடலாம் $V = \frac{196.1}{1.19} = 165$ மி.லி.

கணக்கிடப்பட்ட கன அளவு அமிலத்தை (200 மி. லி. அளவு ஜாடியால்) அளந்தெடுத்து ஒரு லிட்டர் அளவறி குடுவை ஒன்றில் எடுத்துக்கொண்டு குறிவரை நீர் சேர்த்து ஒரு லிட்டராக்குகிறோம். இக்கரைசலை நன்றாக குலுக்கி செறிவை சீராக்குகிறோம்.

பகுப்பாய்வு கொள்கை வாதத்தில் செறிவை நார்மாலிட்டியில் சொல்வது எளிது. மொலாரிட்டியை M என்று குறிப்பிடுகிறோம். ஒரு லிட்டர் கரைசலில் எத்தனை மோல் பொருள் கரைந்துள்ளது என்பதை இது காட்டுகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக 1 லிட்டர் 0.1 M சல்பூரிக் அமிலத்தில் 0.1 மோல் அல்லது 9.8 கி. H_2SO_4 கரைந்துள்ளது.

அயனிகளின் செறிவையும் மொலாரிட்டியில் சொல்லலாம்; இது ஒரு லிட்டர் கரைசலில் எத்தனை கிராம் அயனிகள் (gram ions) கரைந்துள்ளன என்று காட்டுகிறது. அசிட்டேட்டு அயனியின் செறிவு 0.2 M என்றால் 1 லிட்டர் கரைசல் $0.2 \times 59 = 118$ கி. அசிட்டேட்டு அயனிகளை கொண்டுள்ளது என்று பொருள்.

(5) வினையின் நிபந்தனைகள்
வினையின் நுட்பமும் தனித்தன்மையும்

வினைகளை குறிப்பிட்ட நிபந்தனைகளுடன் (conditions) நிகழ்த்தவேண்டும். இல்லையென்றால் முடிவை நம்ப இயலாது. இந்நிபந்தனைகள் வினைபொருளின் பண்புகளை பொருத்துள்ளது.

எடுத்துக்காட்டாக அமிலத்தில் கரையக் கூடிய வீழ்படிவு மிகுதியான அமிலத்தை கொண்டுள்ள கரைசலில் உண்டாகாது. அதேபோல் காரங்களில் கரையக்கூடிய வீழ்படிவு காரக்கரைசலில் உண்டாகாது. ஒரு வீழ்படிவு காரம், அமிலம் இரண்டிலும் கரையக் கூடியதாயிருந்தால் நடுநிலைக் கரைசலில்தான் அதைப் பெற முடியும்.

இந்த உதாரணங்களிலிருந்து வினைக்குத் தேவைப்படும் மிக முக்கியமான நிபந்தனைகளில் தகுந்த ஊடகம் (suitable

medium) என்பது ஒன்று என்று புலப்படுகிறது. இதை அடைய தேவைக்கேற்ற முறையில் அமிலத்தையோ காரத்தையோ கரைசலுடன் சேர்த்து சீர்செய்துகொள்ளலாம்.

கரைசலின் வெப்பநிலை மற்ருெரு முக்கியமான நிபந்தனை யாகும். வீழ்படிவின் கரைதிறன் வெப்பநிலையுடன் அதிகரித்தால் சூடான கரைசலிலிருந்து வீழ்படிவை பெற இயலாது. எனவே அறை வெப்பநிலையில் வினை செய்யப்படவேண்டும். சில வேளைகளில் கரைசலை செயற்கையாகவும் குளிர்விக்க வேண்டியிருக்கும். இருந்தபோதிலும் சில வினைகள் சூடு படுத்தும் போதுதான் நடைபெறுகின்றன.

கரைசலிலுள்ள அயனியின் செறிவு அதிகமாக, போதுமானதாக இருந்தால்தான் சில வினைகள் நடைபெறும், மிகக் குறைந்த செறிவில் வினையே நிகழாமற் போகலாம். எனவே, அடுத்த மிக முக்கியமான நிபந்தனையாகும். இதற்கான காரணத்தை எளிதில் அறிந்துகொள்ளலாம். கரைதிறனைவிட அதிகமான பொருள் தரப்பட்ட சூழ்நிலையில் கரைந்திருந்தால் அப்பொருள் வீழ்படிவடையும். பொருளின் கரைதிறன் மிகக் குறைவாக இருந்தால் அறிய வேண்டிய அயனியின் செறிவு மிகக் குறைவாக இருந்தாலும் அப்பொருள் வீழ்படிவடைகிறது. அத்தகைய வினை நுட்பமானது எனப்படும். மாறுக சேர்மத்தின் கரைதிறன் அதிகமாயிருந்தால் வினையின் நுட்பம் குறைவாயிருக்கும். அறியவேண்டிய அயனியின் செறிவு அதிகமாக இருந்தால்தான் வீழ்படிவு உண்டாகும்.

வீழ்படிவடைதலுக்கு மட்டுமல்லாது மற்றவகை வினைகளின் நுட்பத்தையும் இவ்விதிகளைக்கொண்டு அறியலாம். உதாரணமாக சோடியம் உப்பின் சுடர் சோதனை மிகவும் நுட்பமாயுள்ளதால்தான் மிகச் சிறிய அளவு உப்புகூட சுடருக்கு நிறம் கொடுக்கிறது. ஒன்றிற்கொன்று தொடர்புகொண்ட இரண்டு காரணிகளால் ஒருவினையின் நுட்பத்தன்மை வரையறுக்கப்படுகிறது. அறிவதற்கேற்ற குறைந்தபட்சம் (detectable minimum), விளாவுதல் எல்லை (dilution limit) என்பவை அவைகளாகும். குறிப்பிட்ட சூழ்நிலையில் தரப்பட்ட ஒரு வினையால் அறிய தேவைப்படும் பொருளின் அல்லது அயனியின் மிகக் குறைவான அளவு பொருளே அறியத்தக்க குறைந்தபட்சம் என்பதாகும். இது மிகக் குறைவாக இருப்பதால் வழக்கமாக மைக்ரோகிராமில் குறிப்பிடப்படுகிறது. மைக்ரோ கிராம் என்பது ஒரு கிராமில் மில்லியனில் ஒரு பங்கு; μg என்று குறிப்பிடப்படும். $1\ \mu g = 0.000001$ கி $= 10^{-6}$ கி.

அறியத்தக்க குறைந்தளவுடைய பொருளைக்கொண்டு ஒரு வினையின் நுட்பத்தன்மையை வரையறுக்க முடியாது. ஏனென்ருல் அறியவேண்டிய பொருளின் அல்லது அயனியின் அளவு மட்டுமல்லாது செறிவும் முக்கியமாகும். எனவே விளாவுதல் எல்லையும் பொதுவாக குறிப்பிடப்படுகிறது. தரப்பட்ட வினையால் எந்த குறைந்த பட்ச செறிவில் பொருளை அறிய முடியுமோ அதுவே விளவுதல் எல்லையாகும். விளாவுதல் எல்லை 1:G என்ற விகிதத்தால் குறிப்பிடப்படுகிறது. இதில் G என்பது அறிய வேண்டிய பொருள் அல்லது அயனியின் ஒரு பங்கு எடையுடன் கூடிய கரைப்பானின் எடையை குறிக்கிறது.

சோதனை மூலம் ஒரு வினையின் நுட்பத்தன்மையை நிர்ணயிக்க சோதிக்கப்படவேண்டிய கரைசலின் செறிவை படிப்படியாக குறைத்து சோதனையை திரும்பத் திரும்ப செய்ய வேண்டும். இங்கு பயன்படும் கரைசல்களின் செறிவு மிகச் சரியாக தெரிந்திருக்கவேண்டும். வினை நடைபெருத நிலை வரை இச்சோதனையை தொடரவேண்டும்; இவ்வாறு **நம்பத்தக்க வகையில் வினை நிகழும் மிகக் குறைந்த செறிவை நிர்ணயிக்கவேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டு: கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டிற்கான வினையில் Ag^+ அயனியின் நுட்பத்தன்மையை நிர்ணயிப்பதாக வைத்துக் கொள்வோம்.

$$2\ AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 \downarrow + 2\ KNO_3.$$

ஒரு லிட்டர் கரைசலில் 1 கி Ag^+ அயனி (அதாவது 1.57 கி $AgNO_3$) உள்ள $AgNO_3$ கரைசல் தயாரிக்கப்பட்டது. இக்கரைசலை 25 மடங்கு விளாவி சோதனை செய்தால் வினை நிகழ்கிறது; ஆனுல் மேலும் விளாவினுல் வினை நடப்பது நிச்சயமில்லை. 0.02 மி.லி. கன அளவுள்ள ஒரு சொட்டுக் கரைசலைக்

---

* சில சமயங்களில் γ என்ற குறி பயன்படுகிறது.

** அறியவேண்டிய அயனியின் செறிவு விளாவுதல் எல்லையைவிட கணிசமான அளவு அதிகமாயிருந்தால் வினை வேகமாக நடைபெறுகிறது. (சான்ருக வீழ்படி வடைதல்), அயனியின் செறிவு குறையக் குறைய வினையின் வேகம் படிப்படியாக குறைகிறது; விளாவுதல் எல்லையை யொட்டிய செறிவில் வினை சரியான அல்லது மாருன முடிவுகளை தரலாம்; இதுதான் நம்பத்தகா வினைப் பகுதி (unreliable reaction region) எனப்படும். மேலும் அயனியின் செறிவைக் குறைத்தால் வினை நடைபெருத தடவைகள் அதிகரிக்கின்றன, கடைசியில் நடைபெருமற்போகும் நிலை ஏற்படுகிறது. வினை நடைபெருத தகவு 50% உள்ள செறி நிலையை விளாவுதல் எல்லை என்று பொதுவாக எடுத்துக்கொள்கிருேம்.

கொண்டு வினை நிகழ்த்தும்போது அறியத்தக்க நீச்சம் விளாவுதல் எல்லை ஆகிய இரண்டையும் கணக்கிடு.

விடை : விளாவுதல் எல்லையை கணக்கிடுதல்

$$\frac{1}{G} = \frac{Ag^{+} \text{ எடை}}{\text{நீரின் எடை}} = 1:25,000$$

அறியத்தக்க குறைந்தபட்சத்தை விகித அடிப்படையில் கணக்கிடலாம்.

25,000 மி. லி. கரைசல் 1 கி Ag^{+} அயனியை கொண்டுள்ளது.

0.02 மி.லி. கரைசல் m கி Ag^{+} அயனியை கொண்டுள்ளது. ஆகையால்

$$m = \frac{0.02}{25,000} = 0.0000008 = 0 \cdot 8 \ \mu. g.$$

எனவே அறியத்தக்க குறைந்தபட்சம் (m) (மைக்ரோ கிராமில் μg குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது) விளாவுதல் எல்லை (G) இரண்டும்

$$m = \frac{V.10^{6}}{G}$$ என்ற சமன்பாட்டால் தொடர்பு படுத்தப் பட்டுள்ளன. இங்கு V என்பது வினைக்கு எடுத்துக்கொள்ளப் பட்டுள்ள கரைசலின் (மி. லி.-இல்) கன அளவை குறிக்கிறது.

ஒரே அயனியை அறியப் பயன்படும் பல்வேறு வினைகளில் நுட்பத்தன்மை மாறுபடலாம். அதை அட்டவணை 1-லுள்ள தகவல்கள் புலப்படுத்துகின்றன.

அட்டவணை 1

Cu^{++} அயனிக்கான பல்வேறு வினைகளின் நுட்பத்தன்மைகள்*

வினைப் பொருள்	தோன்றிய சேர்மம்	வினையின் விளைவு	அறியத் தக்க μg குறைந்த பட்சம்	விளாவுதல் எல்லை 1:G
HCL	$H[Cu\,Cl_3]$	பச்சை கரைசல்	1	1:50,000
NH_3	$[Cu(NH_3)_4]CL_2$	நீலக் கரைசல்	0.2	1;250,000
$K_4[Fe(CN)_6]$	$Cu_2[Fe(CN)_6]$	பழுப்புக் கரைசல்	0.02	1:2,500,000

* 0.05 மி. லி. கன அளவுள்ள கரைசலுடன் நிகழ்த்திய வினைகளின் புள்ளி விவரங்கள் அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன.

$K_4[Fe(CN)_6]$-டன் நடைபெறும் வினையின் நுட்பத்தன்மை மிக அதிகம் என்பது அட்டவணை 1-லிருந்து தெரிகிறது. $K_4[Fe(CN)_6]$-ஐக் கொண்டு அறியப்படும் கரைசலிலுள்ள தாமிரத்தின் அளவு Hcl ஆல் அறியப்படும் அளவில் $\frac{1}{50}$ ம், *NH_3-ஆல் அறியப்படும் அளவில் $\frac{1}{10}$ ம் ஆகும்.

வினையின் நுட்பத்தன்மை பல காரணிகளை பொருத்து மிகவும் விரிவான எல்லைக்குள் மாறுபடலாம். வினையில் பயன் படும் கரைசலின் அடுக்கின் தடிப்பை அதிகப்படுத்தினால் நுட்பத்தன்மையும் அதிகரிக்கிறது; ஏனென்றால் மென்மையான ஏட்டில் காண இயலாத இலேசான தெளிவின்மையையும் (turbidity) நிறத்தையும் தடிப்பு மிகுந்த ஏட்டில் அறிய இயலும்.

வினைபொருளின் செறிவும் மிகவும் முக்கியமானதாகும். வினையின் நுட்பத்தன்மை கரைசலின் செறிவுடன் (ஒரு குறிப் பிட்ட எல்லைவரை**) அதிகரிக்கிறது. வினைக்காகும் நேரத் துடன் பல வினைகளின் நுட்பத்தன்மை அதிகரிக்கிறது; குறிப் பாக மின்பகாப் பொருள்கள் அல்லது குறையளவு மின்பகு பொருள் (weak electrolyte) ஈடுபடும் வினைகளின் நுட்பத் தன்மை வினைக்காகும் நேரத்துடன் அதிகரிக்கிறது. மேலும் முன்பு காட்டியதுபோல் தகுந்த ஊடகமும், வெப்ப நிலையும் மிகவும் முக்கியமான நிபந்தனைகளாகும். இவைகள் நுட்பத் தன்மையை பெரிதும் மாற்றவல்லவை.

வீழ்படிவாக்கல் வினைகளின் நுட்பத்தன்மையை உயர்த்த வழக்கமாக ஆல்கஹால் சேர்க்கப்படுகிறது. இது கரைசலில் கனிமச் சேர்மங்களின் கரைதிறனை குறைக்கிறது. நீரில் கரையாத ஒரு கரிம கரைப்பானை (பென்சீன், கார்பன் டெட்ர குளோரைடு முதலியன) வினைப்படும் நீர்க்கரைசலுடன் சேர்த்து குலுக்கி நுட்பத்தன்மையை உயர்த்தலாம். அப்போது இரண்டு திரவ ஏடுகளினிடையில் வீழ்படிவு திரள்கிறது (அது மிதக்கிறது) அறிவதற்கு எளிதாகிறது.

நுட்பத்தன்மை மிகுந்த வினைகளால் மிகக் குறைந்த அளவு அயனிகளையும் கண்டுணர்வது இயலும்; எனவே அத்தகைய

* அறியத்தக்க குறைந்தபட்சம் 50 μg. மிகாமலும், விளாவுதல் எல்லை 1:1,000 க்கு அதிகமில்லாமலும் இருக்கின்ற வினைகளைதான் பண்பறிபகுப்பில் வழக்கமாக பயன்படுத்துகிறோம்.

** இது முழுமையாக பகுதி 26ல் ஆராயப்பட்டுள்ளது.

வினைகளில் அறியவேண்டிய பொருளை அதிக அளவிலும் அல்லது கன அளவிலும் எடுத்துக்கொள்ளவேண்டியதில்லை.

ஒரு அயனி வினைப்பொருளுடன் மிகச்சிறிய அளவில் மாசாக சேர்ந்திருந்தாலும், ஆய்வுக்குரிய பொருளில் அவ்வயனி உள்ளதாக நாம் தவருக எண்ணவேண்டிய சூழ்நிலை ஏற்படும். இது நுட்பத்தன்மை அதிகமாயிருப்பதால் ஏற்படும் தீமையாகும். இத்தீமையை நீக்க வினைப்பொருள் தூய்மையாக உள்ளதா என்று உறுதி செய்துகொள்வேண்டும். இதற்கு வெற்றுச் சோதனை (blank experiment) (அறியவேண்டிய பொருளில்லாது வெறும் வினைப்பொருளுடன் செய்யும் சோதனை) செய்யப்படுகிறது.

பகுப்பாய்வில் தவருன முடிவுகளைத் தவிர்க்க, பொதுவாக கருவிகளின் தூய்மையும் கவனமான வினை நிகழ்த்தலும் இன்றியமையாதனவாகும்.

வினையின் நுட்பத்தன்மைக்கு அடுத்ததாக வினையின் தனிச் சிறப்பியல்பு (specificity) பகுப்பாய்வு குறிப்பிடத்தக்கதாகும்.

ஒரு அயனி மற்ற அயனிகளுடன் சேர்ந்து கலவையாயிருந்தாலும் அதிலிருந்து அந்த அயனியை கண்டறிய பயன்படும் வினைக்கு தனிச் சிறப்பு வினை என்று பெயர். சான்ருக NH_4^+ அயனியை அறிய பொருளை காரத்துடன் சூடு செய்யவேண்டும். மணத்தாலும் மற்ற அதன் பண்புகளாலும் அறியத்தக்க அம்மோனியா வாயு அப்போது வெளிப்படுகிறது.

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3 \uparrow$$

பகுப்பாய்வில் பயன்படும் சேர்மங்களில் அம்மோனியம் உப்புக்கள் மட்டுந்தான் இச்சூழ்நிலையில் அம்மோனியாவை தருகின்றன. ஆகையால் அம்மோனியம் அயனிக்கான தனிச் சிறப்புவினை காரத்துடன் நிகழ்த்தும் வினையாகும்.

தனிச் சிறப்புவினைகள் எண்ணிக்கையில் அதிகமில்லை. பல்வேறுபட்ட அயனிகளுக்கு ஒத்த அல்லது அதே விளைவுகளை தரக்கூடிய வினைகள் பகுப்பாய்வு வேதியியலில் மிகவும் வழக்கமானதாகும்.

ஒரு குறிப்பிட்ட வகைப்பட்ட அயனிகளுக்கு மட்டும் ஒத்த விளைவுகளைக் கொடுக்கும் வினைகள் தெரிந்தெடுத்த வினைகள் (selective) எனப்படும். அயனி வகைகளின் எண்ணிக்கை குறைவாயிருந்தால் தெரிந்தெடுத்தல் இயல்பு அதிகமாகும்.

வினைப்பொருளுடன் வினைப்படாது, வினையுடன் தொடர்பற்று உள்ள சில அயனிகள் வினைபொருள்களையும், வினையின் போக்கையும் மாற்றி வினையின் தெரிந்தெடுத்தல் இயல்பை குறைத்து விடுகின்றன. தொடர்பற்ற அயனியின் செறிவு அதிகரித்தால் இவ்விளைவும் அதிகரிக்கிறது, தொடர்பற்ற அயனி வினைப்படும் அயனி ஆகிய இரண்டின் செறிவும் ஒரு எல்லைக்குட்பட்டிருந்தால்தான் அவ்வினையை பயன்படுத்த இயலும். சான்றாக Pb^{++} அயனி KI-டன் வினைப்பட்டு PbI_2 படிகங்களை தரும் வினையின் நுண்படிக ஆய்வு முறையை காண்போம். ஆயவுக்கரைசலில் Pb^{++}, cu^{++} அயனிகளின் செறிவு விகிதம் 1:25-க்கு மிகாமலிருந்தால்தான் இந்த பகுப்பாய்வை நிகழ்த்த இயலும். எனவே இங்கு எல்லை விகிதம் Pb^{++}, $Cu^{++}=1:25$,

சில வினைகளில் தொடர்பற்ற அயனிகளின் குறுக்கீட்டு விளைவுகளை தவிர்க்கவும், தடுக்கவும், உருமாற்றும் (masking) வினைப்பொருள்கள் பயன்படுகின்றன. அவைகள் அந்த அயனிகளை நிலையான அணைவுகளாக (complex) மாற்றி அந்த அயனியின் செறிவைப் பெரிதும் குறைத்துவிடுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக Cu^{++} அயனிகள் CuS-ஐ கருப்புநிற வீழ்படிவாக தருகின்றன. Cd^{++} அயனிகள் H_2S-டன் வினைப்பட்டு CdS-ஐ மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கும் வினையில் Cu^{++} அயனிகள் குறுக்கிடுகின்றன, இக்குறுக்கீட்டை நீக்க இச்சோதனையை KCN முன்னிலையில் நிகழ்த்தவேண்டும். அப்போது Cu^{++} அயனிகள் KCN-டன் சேர்ந்து $[Cu(CN)_4]^{--}$ அணைவு அயனியாக மாறி விடுகின்றன. இந்த அணைவு அயனிகள் H_2S-டன் வினைப்படுவதில்லை. இம்முறையில் Cu^{++} அயனி உருமாற்றப்பட்டு, Cd^{++} அயனியின் வினையில் குறுக்கிடுவது தடுக்கப்படுகிறது, Cu^{++} அயனிகள் இல்லாத சூழ்நிலையில் கரைசலின் மூலம் H_2S-ஐ செலுத்தினால் CdS மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக கிடைக்கிறது,

6. பின்ன முறையும் முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வும்

தனிச் சிறப்பு வினைகளால் அயனிகளை பின்ன முறையால் (fractional method) நேரடியாக அறியலாம். ஒவ்வொரு அயனிக்கான சோதனைக்கும் ஆய்வுக்கான கரைசலை தனித் தனியாக எடுத்துக்கொண்டு வினை செய்யவேண்டும். கரைசலிலுள்ள மற்ற அயனிகளைப்பற்றியோ அல்லது அயனிகளை அறியும் வரிசையோ கருதவேண்டியதில்லை,

தெரிந்தெடுக்கும் வினைகள் போதுமான அளவு நம்பத்தக்கதாக இல்லையென்றாலும், தெரிந்தெடுக்கும் இயல்பை உயர்த்த முடியவில்லை யென்றாலும் அயனிகளை பின்ன முறையால் அறிய இயலாது. அத்தகைய சூழ்நிலையில் தனிப்பட்ட அயனிகளை அறிய ஒரு குறிப்பிட்ட வரிசை முறையை பின்பற்றவேண்டும், இதை முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்பு (systematic analysis) இச் செய்முறையில் அறியவேண்டிய அயனியைத் தவிர உள்ள மற்ற அயனிகளை எல்லாம் (இவைகளும் வினைப்பொருளுடன் வினைப் படுகின்றன) அறிந்து கரைசலிலிருந்து நீக்கிய பின்னரே இந்த அயனியை கண்டறிய வேண்டும்.

எடுத்துக் காட்டாக Ca^{++}, Ba^{++} அயனிகளடங்கிய கரைசலின் முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வை காண்போம். கரையும் ஆக்சலேட்டுக் கரைசலுடன் (ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் உப்புக்கள்) Ca^{++} அயனிகள் வினைப்பட்டு கால்சியம் ஆக்சலேட்டை வீழ்படிவாகத் தருகின்றன. இது கால்சியம் அயனியின் மிக நுட்பமான வினையாகும்.

$$CaCl_2+(NH_4)_2\,C_2O_4 = \downarrow CaC_2O_4 + 2\,NH_4\,Cl.$$

இதன் அயனிச் சமன்பாடு

$$Ca^{++}+C_2O_4^{--} = \downarrow Ca\ C_2\ O_4$$

இது கால்சியத்திற்கு மட்டுமுள்ள தனிச் சிறப்பு வினையாகாது; ஏனென்றால் Ba^{++} மும் ஆக்சலேட்டுக் கரைசலுடன் அதே மாதிரியான வீழ்படிவை கொடுக்கும். எனவே முதலில் Ca^{++} அயனிக்கான சோதனையை தொடங்கக் கூடாது. முதலில் Ba^{++} அயனி உள்ளதா என்று ஆராயவேண்டும். பேரியம் அயனியை Ba^{++} அறிய $K_2\ Cro_4$-டன் வினைப்படுத்த வேண்டும். அப்போது $Bacro_4$ மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது.

$$Ba^{++}+CrO_4^{--} = Ba\ CrO \downarrow$$

கால்சியம் குரோமேட்டு நீரில் கரைவதால் கரைசலிலுள்ள Ca^{++} Ba^{++} ஆய்வில் குறுக்கிடுவதில்லை. எனவே ஆய்வுக் கரைசலின் ஒரு பகுதியைக் கொண்டு Ba^{++}-ஐ கண்டறியலாம். பேரியம் குரோமேட்டு உண்டாகவில்லையானால் Ba^{++} இல்லை என்று பொருள். இப்போது கரைசலின் மற்றொரு பகுதியுடன் $(NH_4)_2\ C_2\ O_3$ கரைசலை சேர்த்து Ca^{++}-ஐ கண்டறியலாம், மாறாக Ba^{++} இருக்குமானால் Ca^{++}-ஐ கண்டறியு முன்பு Ba^{++} முழுவதையும் நீக்கிவிடவேண்டும். இதை நீக்க $K_2\ CrO_4$-ஐயே

பயன்படுத்தலாம், போதுமான அளவு K_2CrO_4-ஐ சேர்த்து Ba^{++} முழுவதையும் $BaCrO_4$-ஆக வீழ்படிவடையச் செய்யவேண்டும். வீழ்படிவடைதல் முழுமையாக நடைபெற்றதா என்றறிய சோதனை செய்யவேண்டும். வீழ்படிவை வடிகட்டி நீக்கிவிட்டு கிடைக்கும் வடிநீரின் ஒரு பகுதியுடன் K_2CrO_4 சேர்க்கப்படு கிறது. வீழ்படிவு தோன்றவில்லையென்றால் கரைசலில் Ba^{++} அயனிகள் இல்லையென்று பொருள். வடிநீரின் மற்றொரு பகுதி யுடன் $(NH_4)_2C_2O_4$-ஐ சேர்க்கும்போது வெண்ணிற வீழ்படிவு தோன்றுமானால் அது Ca^{++} உள்ளதை திட்டவட்டமாக தெரி விக்கிறது.

முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் தனிப்பட்ட அயனிகளுக் கான பிரிக்கும் வினைகளும் கண்டறியும் வினைகளும் செய்ய வேண்டிய தேவை உள்ளது என்று புலப்படுகிறது.

வேறுபட்ட அயனிகள் கொடுக்கும் ஒத்தவகை சேர்மங்களின் கரைதிறனிலுள்ள வேறுபாடுகளின் அடிப்படையில் பிரிக்கும் வினைகள் அமைந்துள்ளன. சான்றாக Ca^{++}-லிருந்து Ba^{++}-ஐ பிரிக்கும் வினை $BaCrO_4$, $CaCrO_4$ ஆகிய இரண்டின் கரைதிறனி லுள்ள வேறுபாட்டின் அடிப்படையில் அமைந்ததாகும். சில சூழ்நிலைகளில் ஆவியாகும் தன்மையிலுள்ள வேறுபாட்டையும் பயன்படுத்தலாம். எடுத்துக்காட்டாக NH_4^+-ஐ K^+, Na^+, Mg^+ ஆகியவற்றிலிருந்து பிரிக்கலாம். கரைசலை ஆவியாக்கி முடிவில் கிடைக்கும் உலர்ந்த திண்மத்தை சூடு செய்ய வேண்டும். அம்மோனியம் உப்புக்கள் எளிதில் ஆவியாகிவிடும்; பொட்டாசியம், சோடியம், மக்னீசியம் உப்புக்கள் ஆவியா காமல் கலத்திலேயே தங்கிவிடும்.

பிரித்தெடுத்தல் முழுமையாக நிகழ்ந்தால்தான் பிரித் தெடுத்தலின் நோக்கம் நிறைவேறியதெனலாம். இதற்கு தக்க வினைப்பொருள்களை போதுமான அளவு பயன்படுத்த வேண்டும். வீழ்படிதலுக்கான நிபந்தனைகள் தக்கவாறு இருக்க வேண்டும். சுடுதலுக்காகும் (ignition) நேரம், வெப்பநிலை போதுமானதாக இருக்கவேண்டும். பிரித்தெடுத்தல் முழுமை யாக நடைபெற்றதா என்றறிய எப்போதும் ஒரு சிறப்புச் சோதனை (special experiment) செய்து பார்க்கவேண்டும். இல்லை யேல் பகுப்பாய்வின் முடிவுகள் தவறானதாக இருக்கலாம். முழுமையான பிரித்தெடுத்தலை சோதிக்கும் முறைகளை பின்னர் விரிவாக காணலாம்.

7. பண்பறி பகுப்பாய்வில் எதிர் அயனிகளின் வகைபீடும்-தொகுதி வினைப் பொருள்களும்

சிக்கலான கலவைகளை முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வால் ஆராயும்போது ஒவ்வொரு அயனியையும் ஒன்றொன்றாக பிரிப்பதில்லை; தொகுதிவாரியாக பிரிக்கிறோம். ஒரு வினைப்பொருளுடன் சில அயனிகள் ஒத்தமுறையில் வினைப்பட்டால் அவைகள் ஒரு தொகுதியைச் சார்ந்தவை என்கிறோம். சான்றாக Ag^+, Hg_2^{++}, Pb^{++} அயனிகள், நீரில் சுமாராகக் கரையும் $AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ ஆகியவற்றை வீழ்படிவுகளாகத் தருகின்றன; மற்ற எதிர் அயனிகள் கொடுக்கும் குளோரைடுகள் *நீரில் கரையக் கூடியவைகளாயுள்ளன; எனவே ஆய்வுக்கரைசலுடன் நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை சேர்த்தால் இம்மூன்று அயனிகளும் குளோரைடுகளாக வீழ்படிவடைகின்றன; அதாவது மற்ற அயனிகளிலிருந்து பிரிந்துவிடுகின்றன. இவ்வீழ்படிவை நீக்கியபின் கிடைக்கும் வடிநீருடன் அமிலம் சேர்த்து H_2S வாயுவை செலுத்தினால் அமிலக் கரைசலில் கரையாத உலோக சல்பைடுகள் வீழ்படிவடைகின்றன. வீழ்படிவாகும் அயனிகள் பின்வருபனவாகும்; ஈரிணைதிறன் மெர்க்குரி, காப்பர், கேட்மியம், பிஸ்மத்டின், ஆண்டிமனி, ஆர்சனிக்.

விழ்படிவடைந்த சல்பைடுகளை கரைசலிலிருந்து நீக்கிய பின்னர் அடுத்த தொகுதி அயனிகளைப் பிரிக்க அடுத்த தொகுதிக்கான வினைப்பொருள் $(NH_4)_2$ S-ஐ வடிநீருடன் சேர்க்க வேண்டும்.

இதுவரை கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளில் ஒரு தொகுதியைச் சார்ந்த எதிர் அயனிகளை பிரிக்க அவைகளை வீழ்படிவடையச் செய்யவேண்டும் என்றறிந்தோம். இதற்கு மாறாக வீழ்படிவை வினைப்பொருளுடன் சேர்த்து ஒரு தொகுதியைச் சார்ந்த சில அயனிகளின் சேர்மங்களை கரைத்தும் அவைகளை மற்றவற்றினின்று பிரிக்க இயலும்; அப்போது மற்றவைகள் வினைப் பொருளில் கரைவதில்லை; சான்றாக டின், ஆர்சனிக், ஆண்டிமனி, ஈரிணைதிறன் மெர்க்குரி ஆகியவற்றின் சல்பைடுகள் **சோடியம் சல்பைடில் கரைகின்றன; இவைகளை, உப்புக்களின் அமிலக்கரைசலை H_2-S-டன் வினைப்படுத்தி கிடைத்த

---

* BiOCl, SbOCl போன்ற கார குளோரைடுகள் நீரில் கரைவதில்லை; இந்த உப்புக்கள் அமிலத்தில் கரைவதால் கரைசலை அமிலத்தன்மையுடையதாக்கி இவைகள் தோன்றுவதை தடுக்கலாம்.

சல்பைடுகளின் கலவையிலிருந்து பிரிக்க சோடியம் சல்பைடுடன் வினைப்படுத்தவேண்டும். இவைகள் Na_2S-இல் கரைந்து விடுகின்றன; மற்ற சல்பைடுகள் கரைவதில்லை. எனவே இத்தொகுதியின் வினைப்பொருள் சோடியம் சல்பைடாகும்.

பகுப்பாய்வு எனப்படும் சிக்கலான பிரச்னை பல எளிய பகுதிகளாக பிரிக்கப்பட்டுவிடுவதால், தொகுதி வினைப்பொருளை (group reagent) பயன்படுத்துவதில் பல நன்மைகள் உண்டு. ஒரு தொகுதியைச் சார்ந்த எந்த அயனியும் இல்லையென்றால் ஆய்வுக் கரைசலுடன் வீழ்படிவு ஏதும் தோன்றாது. எனவே அத்தொகுதியைச் சார்ந்த அயனிகளுக்கு தனித்தனியாக சோதனை செய்ய வேண்டியதில்லை ஆற்றல், நேரம், வினைப் பொருள் ஆகியவைகளை வீணாக்க வேண்டியதில்லை. ஒவ்வொரு அயனிக்கும் தனிச்சிறப்பு சோதனை இருந்தபோதிலும், முறைப் படுத்திய பகுப்பாய்வு மிகவும் முக்கியமானது. இது பின்ன பகுப்பாய்வை (fractional analysis)விட மிகவும் எளிதாகவும், சிக்கனமானதாகவும் உள்ளது. இதற்கு மாறாக ஒரு பொருளின் வேதியியல் இயைபு சுமாராக தெரியுமானால் அதிலுள்ள ஒன்றிரண்டு மாசுகள் உள்ளதா இல்லையா என்றறிய பகுதி வினைகள் ஏற்றவை.

உப்புக்கள் அல்லது ஹைட்ராக்சைடுகளின் கரைதிறனிலுள்ள வேறுபாட்டை அடிப்படையாகக் கொண்டு பகுப்பாய்வு வேதியியலில் அயனிகளை பல தொகுதிகளாகப் பிரித்திருக்கின்றனர். எட்டாவது அத்தியாயத்தில் நேர் அயனிகளின் வகையீடு விவரிக்கப்பட்டுள்ளது. தற்போது எதிர் அயனிகளின் வகையீட்டை விரிவாகக் காணலாம். அட்டவணை இரண்டில் காட்டியபடி எதிர்அயனிகள் கொடுக்கும் சல்பைடுகள், குளோரைடுகள், கார்பனேட்டுகள், ஹைட்ராக்சைடுகளின் கரைதிறனிலுள்ள வேறுபாட்டைக் கொண்டு அவைகள் ஐந்து தொகுதிகளாக பிரிக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை இரண்டில் காட்டியபடி எதிர் அயனிகளை கீழ்க் காணும் செய்முறையைக் கொண்டு பகுப்பாய்வு தொகுதிகளாக (analytical groups) பிரிக்கலாம்.

** Na_2SnS_3, Na_3AsS_3 போன்ற தயோ உப்புக்கள் உண்டாவதால் Sb, As, Sn போன்றவற்றின் சல்பைடுகள் Na_2S-இல் கரைகின்றன.

அட்டவணை 2

எதிர் அயனிகளின் வகையீடு				
நீரில் கரையும் சல்பைடுகள்		நீரில் கரையாத சல்பைடுகள் (அல்லது நீரில் கரையாத ஹைட்ராக்சைடுகள் தோன்றுகின்றன)		
* நீரில் கரையும் கார்பனேட்டுகள்	நீரில் கரையா கார்பனேட்டுகள்	சல்பைடுகள் (அல்லது ஹைட்ராக்சைடுகள் தோன்றுகின்றன) நீர்த்த அமிலத்தில் கரைபவை	நீர்த்த அமிலத்தில் கரையாத சல்பைடுகள்	
தொகுதி I K^+, Na^+, NH_4^+ Mg^{++} முதலியன	தொகுதி II Ba^{++}, Sr^{++} Ca^{++} முதலியன	தொகுதி III Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Zn^{++} Co^{++}, Ni^{++} முதலியன	தொகுதி IV அ) உபதொகுதி 1-குளோரைடுகள் நீரில் கரையாதவைகள் Ag^+, Pb^{++}, Hg_2^{++} ஆ) உபதொகுதி நீரில் கரைபவை Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++}	தொகுதி V Na_2S-இல் கரையும் சல்பைடுகள் Hg^{++}, AS^v, AS^{iii}, Sb^v Sb^{iii}, Sn^{iv} முதலியன**
தொகுதி வினைப் பொருள் இல்லை	தொகுதி வினைப்பொருள் $(NH_4)_2CO_3$	தொகுதி வினைப் பொருள் $(NH_4)_2S$	HCl-அமிலக் கரைசலில் H_2S-தொகுதி வினைப் பொருள் 1 உபதொகுதியை வீழ் படிவடையச் செய்யும் வினைப்பொருள் HCl	தொகுதி வினைப் பொருள் Na_2S

* அம்மோனியம் உப்புக்கள் முன்னிலையில் மக்னீசியம் கார்பனேட்டு கரைகிறது.

** AS^v, AS^{iii} போன்ற குறியீடுகள் அத்தனிமங்களின் இணைதிறனைக் காட்டுகிறது; இதற்கும் கரைசலிலுள்ள இத் தனிமத்தின் அயனிக்கும் தொடர்பில்லை.

(1) நீர்த்த HCl-ஐ ஆய்வுக் கரைசலுடன் சேர்த்து அமிலத் தன்மையுடைய தாக்குகிறோம். அப்போது IV தொகுதியிலுள்ள முதல் உபதொகுதியின் அயனிகள் குளோரைடுகளாக AgCl Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ வீழ்படிவடைகின்றன.

(2) இவ்வீழ்படிவை வடிகட்டி கிடைக்கும் வடிநீரை அமிலத்தன்மையுடைய தாக்கி அதனுள் H_2S வாயு செலுத்தப் படுகிறது. IV தொதிகுயின் இரண்டாவது உபதொகுதியின் அயனிகள் V தொகுதி அயனிகள் சல்பைடுகளாக CuS, CdS, Bi_2S_3, (PbS), HgS, ALc_2S_3, Sb_2S_3, Sb_3S_5, SnS_2 வீழ்படி வடைகின்றன. இவ்வீழ்படிவை Na_2 S-டன் வினைப்படுத்தி V தொகுதி அயனிகளை (ஈரிணை திறன் மெர்க்குரி, ஆர்செனிக், ஆண்டிமனி, ஸ்டேன்னிக் டின் ஆகியவை Na_2S-இல் கரைந்து தயோ உப்புக்களாகின்றன.) பிரித்துவிடலாம். ஆனல் IV தொகுதிஎதிர் அயனிகளின் சல்பைடுகள் கரையாமல் வீழ்படி வாகவேயுள்ளன.

(3) IV; V தொகுதி, அயனிகளின் சல்பைடுகளை நீக்கியபின் NH_4OHஐ சேர்த்து கரைசலை நடுநிலைப்படுத்தி $(NH_4)_2S$ சேர்க்க வேண்டும். இது III தொகுதி; III தொகுதி எதிர் அயனி சல்பைடுகளையும், ஹைட்ராக்சைடுகளையும் (FeS, MnS, ZnS, CoS; NiS) $[Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3]$ வீழ்படிவடையச் செய் கின்றன.

(4) அசிட்டிக் அமிலத்துடன் கொதிக்க வைத்து மிகுதியான $(NH_4)_3S$-ஐ நீக்கிவிட்டு $(NH_4)_2CO_3$-ஐ கரைசலுடன் சேர்க்க வேண்டும். II-ம் தொகுதி எதிர் அயனிகள் கார்பனேட்டுகளாக ($BaCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$) வீழ்படிவடைகின்றன. I-ம் தொகுதி எதிர் அயனிகள் (K^+, Na^+, Mg^{++}) கரைசலிலேயே உள்ளன. அவைகளை தனியாக கண்டறியலாம்.

இப்புத்தகத்தில் காட்டியபடி எதிர் அயனிகளின் இந்த வகையீடு 1841-ஆம் ஆண்டு N. A. மென்ஷுட்கின் ஏற்படுத்திய வகையீடும் ஒத்துள்ளன. இம்முறைதான் USSRல் பெருவாரி யாக பயன்படும் முறையாகும்.

---

* பகுப்பாய்வின்போது வினைபொருளாக NH_4^+ அயனி கரைசலுடன் சேருகிறது. எனவே இதை கண்டறிய ஆய்வுக் கரைசலின் ஒரு பகுதி யைக் கொண்டு முன்னரே சோதனை செய்ய வேண்டும். இம்முறையில் Sn^{++} அயனியை கண்டறிய வழிவகை இல்லை. இதை H_2O_2-டன் வினைப்படுத்தி Sn^{++++}-ஆக ஆக்சிஜனேறறம் செய்து பின்னர் H_2S-டன் வினைப்படுத்த வேண்டும்.

வேறு முறையிலும் தொகுதிகள் பிரிக்கப்படுகின்றன. இதில் HCl-ஆல் வீழ்படிவாகும் எதிர் அயனிகள் முதல் தொகுதியிலும், H_2S-ஆல் வீழ்படிவு அடைபவைகள் II-ஆம் தொகுதியிலும், $(NH_4)_2S$-டன் வீழ்படிவு கொடுப்பவைகள் III-தொகுதியிலும், IV-ஆம் தொகுதியில் $(NH_4)Co_3$-டன் வீழ்படிவு கொடுப்பவைகளும், V தொகுதியில் K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{++} அயனிகளும் உள்ளன. V-ஆம் தொகுதிக்கு தொகுதி வினைப்பொருள் இல்லை; முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் எந்த முறையில் அயனிகளை பிரிக்கிறோமோ அதுவும் இம்முறையின் எண்வரிசையும் ஒத்துள்ளன. மென்ஷுட்கின் எண்வரிசையும், பண்பறி பகுப்பாய்வில் தொகுதிகளை ஆராய்கின்ற வரிசையும் பல நன்மைகளை கொண்டுள்ளது. (1) எளியவைகளை முதலிலும் பின்னர் சிக்கலானவைகளையும் (கார, காரமண் உலோக எதிர் அயனிகளிலிருந்து தொடங்கி கனமான உலோக அயனிகள் வரை கண்டறிதல்) அறியவேண்டும் என்ற கருத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளதால் இது எளிதாக உள்ளது. (2) பண்பறி பகுப்பாய்வின் அறிமுறை அடிப்படைக்கும் செய்முறைக்கும் இடையே இணக்கம் உண்டாக்குகிறது. (3) மெண்டலீப் தனிம வரிசை அட்டவணையின் தொகுதி எண்களின் வரிசையுடன் ஒத்துள்ளது.

பகுப்பாய்வில் அயனிகளின் வகையீடு செய்முறையின் அடிப்படையில் எழுந்தவை என்று முதலில் தோன்றினாலும் இது தற்செயலாக கண்டுபிடிக்கப்பட்டதல்ல. தனிம வரிசை அட்டவணையில் (periodic table) தனிமங்களின் இடத்தைக் கொண்டு அமைவதுபோல் பகுப்பாய்வு வகையீட்டின் அடிப்படையாக உப்புக்கள் ஹைட்ராக்சைடுகள் ஆகியவற்றின் கரைதிறன் அமைந்துள்ளது. நீள் தனிம வரிசை அட்டவணையை ஆராய்ந்தோமானால் இத்தொடர்பு நன்கு புலனாகிறது. இந்த அட்டவணையின் [அட்டவணை 3] சதுரங்களில் தனிமங்களுக்கு ரோமன் எண்ணில் குறிப்பிட்டிருப்பது அவைகளின் அயனிகளுடைய இணைதிறனை குறிக்கிறது. அரேபிய எண்கள் அயனிகளிலுள்ள ஷெல்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்பை காட்டுகிறது (அணுக்கள் இணைதிறன் எலக்ட்ரான்களை இழந்தபின்னர் உள்ள எலக்ட்ரான் அமைப்பு).

சிலவற்றைத் தவிர மற்ற எதிர் அயனிகள் பகுப்பாய்வில் கார்பனேட்டுகளாக, ஹைட்ராக்சைடுகளாக*, சல்பைடுகளாக

* III தொகுதி எதிர் அயனிகளை அம்மோனியம் சல்பைடு ஹைட்ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. இந்த அயனிகளின் சல்பைடுகள் நீராற்பகுப்பு அடைவதால் நீர்க்கரைசலில் சல்பைடுகளாக இருக்க இயலாது.

அட்டவணை 3. எதிர் அயனிகளின் பகுப்பாய்வு தொகுதிகளும் D. I. மெண்டலீஃபின் தனிமங்களுடைய வகையீடும்

தொகுதிகள் / வரிசைகள்	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		●	I	II	III	IV	V	VI	VII	0
1	I H																	He
2	I Li 2	II Be 2											B	C	N	O	F	Ne
3	I Na 8 2	II Mg 8 2	III Al 8 2											Si	P	S	Cl	Ar
4	I K 8 8 2	II Ca 8 8 2	III Sc 8 8 2	IV Ti 8 8 2	V V 8 8 2	III Cr 11 8 2	II Mn 13 8 2	II, III Fe 14 8 2	II Co 15 8 2	II Ni 16 8 2	I, II Cu 18 8 2	II Zn 18 8 2	III Ga 18 8 2	IV Ge 18 8 2	III, V As 16 8 2	VI Se 18 8 2	Br	Kr
5	I Rh 8 18 8 2	II Sr 8 18 8 2	III Y 8 18 8 2	IV Zr 8 18 8 2	V Nb 8 18 8 2	VI Mo 8 18 8 2	Tc	IV Ru 12 18 8 2	III Rh 14 18 8 2	II Pd 16 18 8 2	I Ag 18 18 8 2	II Cd 18 18 8 2	III In 18 18 8 2	II, IV Sn 18 18 8 2	III, V Sb 18 18 8 2	VI Te 18 18 8 2	I	Xe
6	I Cs 8 18 18 8 2	II Ba 8 18 18 8 2	III La 8 18 18 8 2	IV Hf 8 32 18 8 2	V Ta 8 32 18 8 2	VI W 8 32 18 8 2	VII Re 8 32 18 8 2	IV Os 12 32 18 8 2	III Ir 14 32 18 8 2	IV Pt 14 32 18 8 2	III Au 16 32 18 8 2	II, I Hg 18 32 18 8 2	I, III Tl 2 18 32 18 9 2	II Pb 2 18 32 18 8 2	III Bi 2 18 32 18 8 2	Po	At	Rn
7	Fr	II Ra 8 18 32 18 8 2	Ac	IV Th 8 18 32 18 8 2	Pa	VI U 8 18 32 18 8 2	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md			
வீழ் படிவாக	வீழ்படிவடையாதவை	கார்போனேட்டுகள்	ஹைட்ராக்ஸைடுகள்			சல்பைடுகள்										வீழ்படிவடையாதவை		

- முதல் தொகுதி எதிர் அயனிகளைக் கொடுக்கும் தனிமங்கள்
- இரண்டாவது தொகுதி எதிர் அயனிகளைக் கொடுக்கும் தனிமங்கள்
- மூன்றாவது தொகுதி எதிர் அயனிகளைக் கொடுக்கும் தனிமங்கள்
- $(NH_4)_2S$-ஆல் ஹைட்ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவடைபவை
- $(NH_4)_2S$-ஆல் சல்பைடுகளாக வீழ்படிவடைபவை
- 4, 5 தொகுதி எதிர் அயனிகளைக் கொடுக்கும் தனிமங்கள்
- மாதிரி நேர் அயனிகளைக் கொடுக்கும் தனிமங்கள்
- மந்த வாயுக்கள்

Groups—தொகுதிகள், periods—வரிசைகள், ppt as—வீழ்படிவாக, Not pptd—வீழ்படிவடையாதவை, Hydroxides—ஹைட்ராக்சைடுகள், Sulphides—சல்பைடுகள், Not precipitated—வீழ்படிவடையாதவை. Elements Forming 1st group cations—முதல் தொகுதி எதிர் அயனிகளைக் கொடுக்கும் தனிமங்கள், Elements Forming 2nd group cations—2-வது தொகுதி எதிர் அயனிகளைக் கொடுக்கும் தனிமங்கள், Elements Forming 3rd group cation—3-வது தொகுதி எதிர் அயனிகளைக் கொடுக்கும் தனிமங்கள், Precipitated by $(NH_4)_2S$ in the form of hydroxides $(NH_4)_2S$—ஆல் ஹைட்ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவடைபவை, Precipitated by $(NH_4)_2S$ in the Form of Sulphides—$(NH_4)_2S$-ஆல் சல்பைடுகளாக வீழ்படிவடைபவை, Elements Forming 4th and 5th group cation—4, 5 தொகுதி எதிர் அயனிகளை கொடுக்கும் தனிமங்கள், Elements Forming typical anions—மாதிரி நேர் அயனிகளை கொடுக்கும் தனிமங்கள், Inert gases—மந்த வாயுக்கள்.

வீழ்படிவடைகின்றன. இது அட்டவணை 3-ல் காட்டியபடி சீரான முறையில் தனிமவரிசை அட்டவணையில் நன்கு பொருந்தியுள்ளன.

சுமாரான கரைதிறனுள்ள சல்பைடுகளை தரும் எதிர் அயனிகள் அட்டவணையில் வலதுபக்கம் உள்ளன. இவைகள் முதல் நீள் வரிசையில் முதல் பாதியில் VI தொகுதியில் தொடங்கி அதே தொகுதியில் இரண்டாவது பாதியில் முடிகிறது. சுமாராக கரையும் சல்பைடுகளை கொடுக்காத எதிர் அயனிகள் அட்டவணையில் இடதுபக்கம் I-V தொகுதிகளில் உள்ளன. பகுப்பாய்வின் முதல், இரண்டாம் தொகுதி அயனிகள் தனிம வரிசை அட்டவணையிலும் அதே தொகுதிகளில் உள்ளன. அம்மோனியம் சல்பைடால் ஹைட்ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவடைந்த III-ஆம் தொகுதி அயனிகள் அட்டவணையில் இடது பக்கத்தில் III-V தொகுதிகளில் உள்ளன. அம்மோனியம் சல்பைடால் சல்பைடுகளாக வீழ்படிவடைந்த III தொகுதி எதிர் அயனிகள் நீள்வரிசை நான்கின் மத்தியில் உள்ளன.

பகுப்பாய்வு தொகுதிகள் I, II, III ஆகியவைகளிலுள்ள $(NH_4)_2S$-ஆல் ஹைட்ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவு அடையும் எதிர் அயனிகள் மந்த வாயுக்களை போன்று முழுமையான எலக்ட்ரான் அமைப்பை கொண்டுள்ளன என்பது புலனாகிறது, இதற்கு மாறாக சுமாராகக் கரையும் சல்பைடுகளை கொடுக்கக் கூடிய பகுப்பாய்வின் III, IV, V தொகுதிகளைச் சேர்ந்த அயனிகள் 18 எலக்ட்ரான்களை கொண்ட முழுமையான எலக்ட்ரான் அமைப்பு அல்லது 8–லிருந்து 18 வரை எலக்ட்ரான்களை முழுமையற்ற வகையில் (நீள் வரிசையின் நடுவில்) அல்லது 18+2 எலட்ரான்களை வெளிஷெல்களில் கொண்டிருக்கலாம்.

கடைசி சுற்றுப்பாதை முழுமையற்ற எலக்ட்ரான் அமைப்பையும், அடுத்த ஷெல்லில் 8 எலக்ட்ரான்களையும் கொண்ட அயனிகள் அமிலத்தில் (சான்றாக HCl-இல்) கரையும் சல்பைடுகளை தருகின்றன. இவைகள் பகுப்பாய்வின் III தொகுதியை சார்ந்தவை. முழுமையற்ற கடைசி ஷெல்லையும் அடுத்த ஷெல்லில் 18 எலக்ரான்களையும் கொண்ட அயனிகள் அமிலத்தில் அரிதில் கரையும் சல்பைடுகளை கொடுக்கின்றன. இவைகள் V, IV தொகுதிகளைச் சார்ந்தவை.

இவ்விதிகளிலும் சில மாறுபாடுகள் இருக்கவே செய்கின்றன. இது எதிர்பார்க்கப்பட வேண்டிய ஒன்றுதான்; ஏனென்றால்

தொகுதி ஆய்வில் வீழ்படிவடைகின்ற சூழ்நிலையை பொருத்து தான் அயனிகளுக்கு பகுப்பாய்வு தொகுதிகள் நிர்ணயிக்கப்படு கின்றன.

சான்றாக Mg^{++} எதிர் அயனியை தனிம வரிசை அட்டவணை யில் இரண்டாம் தொகுதியில் சேர்க்கவேண்டும். மேலும் $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$ போலவே $MgCO_3$-ம் சுமாராக கரை கிறது. எனினும் இது அம்மோனியம் உப்புக்களில் கரைகிறது. எனவே இதை முழுமையாக வீழ்படிவாக்க இயலாது. ஆகையால் I, II தொகுதிகளை NH_4Cl முன்னிலையில் பிரிக்கவேண்டும். அப் போது Mg^{++} அயனிகள் கரைசலில் இருப்பதால் இது முதல் தொகுதியைச் சார்ந்தது எனலாம். எனவேதான் இதற்கு பிந்தைய தொகுதி ஒதுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

மற்றொரு உதாரணத்தை காணலாம். தனிம வரிசை அட்ட வணையில் Zn^{++}-க்கு உள்ள இடத்தை நோக்கும்போது இதற்கு III ஆம் பகுப்பாய்வு தொகுதியைவிட IV-ம் தொகுதிதான் ஏற்றது என்பது புலப்படுகிறது. III தொகுதியிலுள்ள எல்லா அயனிகளுக்கும் மாறாக இதை சுமாரான அமிலக்கரைசலிலிருந்து ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்யலாம். இவ் வகையில் இது IV, V தொகுதி அயனிகளை ஒத்துள்ளது. இதை *0·01* M ஹைட்ரஜன் அயனி செறிவுள்ள கரைசலில் வீழ்படி வடையச் செய்தால் Zn^{++} அயனியை IV தொகுதியில்தான் சேர்க்க முடியும், III தொகுதியில் சேர்க்க இயலாது. இருப்பி னும் வீழ்படிவடைதலை செறிவுமிகுந்த [$0{\cdot}3\ M \approx H^+$] அமிலக் கரைசலில் நிகழ்த்துவதன் காரணமாக Zn^{++} அயனிகள் III தொகுதி அயனிகளோடு கரைசலில் உள்ளன. இது போன்று பல எடுத்துக் காட்டுகளை தரலாம்.

தனிம வரிசை அட்டவணையில் எதிர் அயனிகளின் இடம் பற்றிய சீரமைப்பில் சில மாறுபாடுகள் இருப்பதனால், இதற்கும் அயனிகளின் பகுப்பாய்வு வகையீட்டிற்கும் தொடர்பு இல்லை என்ற முடிவுக்கு வருதலாகாது. இத்தொடர்பின் தன்மையும் பண்பும் முழுமையாக நிர்ணயிக்கப் படாமலிருந்தபோதிலும் தொடர்பு இருக்கிறது என்பதில் ஐயம் ஏதும் இல்லை. முன்பெல் லாம் இத்தொடர்பின் மீது அதிக கவனம் செலுத்தப்படவில்லை. ஆனால் தற்காலத்தில் இது பகுப்பாய்வினால் ஆராயப்படும் பிரச்னையாகும்.

8. பகுப்பாய்வு வேதியியல் வளர்ச்சியின் சுருக்கமான வரலாறு

பகுப்பாய்வு வேதியியல் செய்முறை நுணுக்கமெல்லாம் பழங்காலத்திலேயே தோன்றி வளர்ந்துள்ளன. இதற்கு காரணமாக அமைந்தவை உலோகவியல், பீங்கான் கலை போன்ற வேதியியல் தொழில்களின் தேவைகளாகும். தொடக்க காலத்தில் பண்பறி பகுப்பாய்வு என்பது சில கனிமங்கள், சேர்மங்கள் ஆகியவற்றை அவைகளின் பண்புகளைக் கொண்டு கண்டறிவது தான். தங்கம், வெள்ளி போன்ற விலையுயர்ந்த உலோகங்களின் தூய்மையை கண்டறிவது அல்லது மதிப்பீடு (assaying) செய்வதில்தான் பருமனறி பகுப்பாய்வு தோன்றியது. இவ்வுலோகங்களை உற்பத்தி செய்வதில் பயன்படுத்திய முறைகள்தான் இதன் யுத்திகளாயமைந்தன.

பகுப்பாய்வு வேதியியல் 17-ஆம் நூற்றுண்டின் நடுவில்தான் அறிவியல் ரீதியில் வளரத்தொடங்கியது. வேதியியல் முறையால் பிரிக்க இயலாத தனிமங்கள் சேர்வதால்தான் சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன என்ற கருத்தை ராபர்ட் பாயில் *(1627—1691)* வெளியிட்டார். முடிவில் இது பகுப்பாய்வால் கண்டுபிடிக்கப் பட்டது. பாயில் முன்னரே இருந்த பகுப்பாய்வு வினைகளை முறைப்படுத்தி பல புதிய சோதனைகளை புகுத்தினுர். இவ்விதம் ஈரச்சோதனை (wet way analysis) பகுப்பாய்வு தொடங்கியது. அமிலங்களையும் காரங்களையும் கண்டறிய லிட்மஸ் போன்ற தாவர நிறங்களை முதன் முதல் பயன்படுத்தியவர் இவர்தான்.

பண்பறி பகுப்பாய்வின் வளர்ச்சியில் முக்கியமான கட்டமாக அமைவது தொகுதிவாரியாக உலோகங்களை (அதாவது எதிர் அயனிகளை) பிரித்த முறையாகும். இதை T·O பெர்க்மான் (T·O Bergman *1735—1784) 18*-ஆம் நூற்றுண்டில் வெளியிட்டார். இதிலிருந்துதான் தற்காலத்தில் பயன்படும் முறைப் படுத்திய பகுப்பாய்வு தோன்றியது. இச்செய்முறையில் வளர்ச்சியும் ஏற்றமும் உண்டாக காரணமாயிருந்த வேதியியல் ஆய்வாளர்களில் குறிப்பிடத்தக்க ஒருவர் K. R. ஃபிரஸ்னியஸ் (K. R. Fresenius *1818—1897)*.

மற்றொரு பண்பறி பகுப்பாய்வு முறையான நுண்படிக ஆய்வு *18*-ஆம் நூற்றுண்டில் ரஷ்யாவில் M·V லோமனசோவ் (M. V. Lomonosov *1711—1765)* குறிப்பாக T. E. லோவிட்ஸ் (T· E. Lovitz *1757–1804)* போன்றவர்களால் தோற்றுவிக்

கப்பட்டது. புரட்சிக் காலத்துக்கு முன்பு ரஷ்ய விஞ்ஞானிகளால் உருவாக்கப்பட்ட படிக உருவம் கொண்டு பகுப்பாயும் முறை 19-ஆம் நூற்றுண்டின் கடைசியில் E. S. ஃபெடரோவ் (E. S. Federov 1853-1919) என்ற நுண்படிக ஆய்வாளரால் மிகச் சிறப்பான ஏற்றம் பெற்றது.

நுண்படிக ஆய்வை தோற்றுவித்ததோடு மட்டுமல்லாது வேதியியல் துறையில் பல முக்கியமானவைகளை கண்டுபிடித்துள்ளார். அவைகளில் முக்கியமானது பரப்புக் கவர்ச்சி ஆகும். M. S. டஸ்வெட் (M. S. Tsvett 1872—1919) என்ற தாவரவியல் ஆராய்ச்சியாளர் இக்கருத்தை பரப்புக் கவர்ச்சி பிரிகையில் (chromatographic method) மிகப் பரவலாக பயன்படுத்தினுர்.

பருமனறி பகுப்பாய்வை அறிவியல் ரீதியாக வழங்கியவர் M. V. லோமனசோவ் ஆவார். வேதிவினைகளில் மூலப் பொருள்கள் (original substances) வினைபொருள்கள் ஆகியவற்றின் எடைகளை முதன்முதலில் முறைப்படி அறியத் துவங்கியவர் இவர்தான். நிறைகாப்பு விதியை (law of conservation of matter) லோமனசோவ் 1748-இல் வெளியிட்டார். 1756-இல் இதை சோதனை மூலம் நிரூபித்தார். லோமனசோவ் விதி பருமனறி பகுப்பாய்வின் அறிமுறை அடிப்படையாகும். இது அறிவியலில் ஒரு முக்கியமான விதியாகும்.

எரிதல் (combustion), உலோக நீற்றுதல் (calcination) ஆகியவற்றில் காற்றின் பணியைத் தன் சோதனைகளின் மூலம் முதல் முறையாக நன்கு விளக்கியவர் லோமனசோவ் ஆவார். காற்றில் உலோகத்தை சூடு செய்யும்போது எரிபொருள் (fire matter) உலோகத்துடன் சேருவதால் எடை அதிகரிக்கிறது என்ற பாய்ல் கொள்கையை மறுத்தார்.

வாயு பகுப்பாய்வின் நுட்பங்களில் தொடர்ந்து ஏற்பட்ட முன்னேற்றத்திலுைம் முக்கியமான சில வாயுக்கள் (H_2, O_2, N_2, Cl_2) பிரித்தெடுத்ததனுலும், பிளாகிஸ்டன் (Phlogiston) கொள்கை ஒதுக்கிவைக்கப்பட்டது. A. L. லெவாய்சியர் (A. L. Lovoisier 1743—1794) என்ற பிரெஞ்சு விஞ்ஞானியின் மிக முக்கியம் வாய்ந்த ஆராய்ச்சியின் விளைவாக ஆக்சிஜனின் எரிதல் கொள்கையை அடிப்படையாகக் கொண்ட எதிர் பிளாகிஸ்டன் வேதியியல் (anti-Phlogiston chemistry) தோன்றியது. காற்று, நீர் ஆகிய பல கனிம, கரிம சேர்மங்களின் பருமனறி இயைபை முதன் முதலில் நிர்ணயித்தவர் இவர்தான்.

ரஷ்யாவில் பகுப்பாய்வு வேதியியலின் வளர்ச்சிக்கு முக்கிய காரணமாயிருந்தவர் V. M. செவர்ஜின் (V. M. Severgin 1765—1826) ஆவார். பகுப்பாய்வு வேதியியல் மட்டுமல்லாது கனிமவியல், வேதியியல் தொழிலறிவியல் ஆகியவற்றிலும் இவர் பணி குறிப்பிடத்தக்கது. எனவே இவர் U. S. S R.-இல் பகுப்பாய்வு வேதியியலின் தந்தை என்ற தகுதிக்கு உரியவராவார். வேதியியல் பகுப்பாய்வை பற்றிய சிறப்பு நூல்களை தனியாக உலகிலேயே முதன்முதலில் எழுதியவர் என்ற பெருமை இவரைச் சாரும். இவர் காலத்திற்கு முன்பு இது கனிமவியல், வேதியியல், தொழிலறிவியல் புத்தகங்களில் உள் சேர்க்கைகளாக எழுதப்பட்டு வந்தன.

1796-இல் செவர்ஜின் 'தாது நீரை சோதித்தல்' என்ற தலைப்புள்ள நூலையும், இதைத் தொடர்ந்து 1800-இல் முதன்முதலில் மருத்துவ வேதியியல் என்ற நூலையும் வெளியிட்டார். 1801-இல் அவருடைய பெரும் பணியான மதிப்பீடு கலை (the assay art) அல்லது உலோகத் தாதுப்பொருள்கள், கனிமங்கள் ஆகியவற்றின் சோதனை என்ற நூலை வெளியிட்டார். பகுப்பாய்வு வேதியியலில் கிடைத்த தகவல்களெல்லாம் எதிர் பிளாகிஸ்டன் கொள்கையின் அடிப்படையில் ஆக்கபூர்வமாக இதில் மறுபரிசீலனை செய்யப்பட்டன; பல சோதனைகளால் நிரூபிக்கப்பட்டன. பகுப்பாய்வு முறைகளின் அறிவியல் அடிப்படை பற்றி இந்நூல் ஒரு முன்னுரையை கொண்டுள்ளது: இது வெளிநாட்டாரால் எழுதப்பட்ட செயலறிவால் அறியப்படும் (empirical) தன்மை பெற்ற பல சிறப்பு நூல்களினுடையதை விட இது தலை சிறந்ததாயுள்ளது.

பல புதிய வினைகளாலும், பகுப்பாய்வு நுட்பங்களாலும் செவர்ஜின் பகுப்பாய்வு வேதியியலை வளமுள்ளதாக்கினார். ஊதுகுழல் (blow pipe) சுடரில் நிகழும் வினைகள்; உப்புக் கரைசலிலிருந்து உலோகங்கள் ஒன்றிற்கொன்றை வெளியேற்றுதல்; காரம் சோடியம் கார்பனேட்டு போன்ற வினைப்பொருள்களுடன் வினைப்படுத்தி உலோகங்களை (எதிர் அயனிகளை) பிரித்தல் போன்றவற்றை இவர் விரிவாக பயன்படுத்தினார். இவர் பல்வேறு அயனிகளுக்கு பல நுட்பமான வினைகளை பகுப்பாய்வில் புகுத்தினார். சான்றாக Cu^{++} அயனிக்கு அம்மோனியாவுடன் வினை, Mn^{++} அயனிக்கு சால்ட்பீட்டருடன் வினை முதலியன.

பருமனறி பகுப்பாய்வின் முறைகளை பயன்படுத்தியதன் விளைவாக 19-ஆம் நூற்றாண்டின் தொடக்கத்தில் வேதிக் கூடுகை

விதிகள் (திட்ட விகித விதி, மடங்கு விகித விதி, சமான எடைகள்) தோன்றின. ஆங்கில நாட்டு வேதியியலாளர் ஜான் டால்டனுடைய (John Dalton 1766—1844) சோதனைகளால் இவ்விதிகள் நிரூபிக்கப்பட்டன. இதன் விளைவாக வேதியியலில் அணுக்கொள்கை நிலைப்படுத்தப்பட்டது. தனிமங்களின் அணு எடையை மிகத் துல்லியமாக நிர்ணயிக்கவேண்டிய அவசியம் ஏற்பட்டதால் பருமனறி பகுப்பு மேலும் மேலும் வளர்வதற்கு இக்கொள்கை ஊக்கம் அளித்தது. ஸ்வீடன் நாட்டு வேதியியலாளர் J. J. பெர்ஜீலியஸ் (J. J. Berzelius 1779—1848) 50 தனிமங்களுக்கு அணு எடையை மிகச் சரியாக நிர்ணயித்தார். பருமனறி பகுப்பாய்வில் பல புதிய முறைகளின் நுட்பத்தை ஏற்றம் பெறச் செய்தார்; எனவே இத்துறையில் இவரை மிகுந்த பெருமைச் சாரும். குறிப்பாக பெர்ஜீலியஸ் கரிமச் சேர்மங்களின் பகுப்பாய்விற்கான முறையை உருவாக்கினார். அதை J. லீபிக்கும் (J. Liebig 1803—1873) மற்ற அறிவியலாளர்களும் திருத்தி அமைத்தார்கள். 1824—1848-இல் J. L. கே. லூசக் (1778—1850 Gay Lussac) பருமனறி பகுப்பாய்வின் ஒரு பகுதியான கன அளவு பகுப்பாய்வை [volumetric analysis) புகுத்தினார். ஆக்சிஜன் ஏற்றம் ஆக்சிஜன் ஒடுக்க வினைகள், வீழ்படிவடைதல், வினைகளில் நிறங்காட்டிகளின் பயன் ஆகியவை புகுந்ததன் விளைவாக 19-ஆம் நூற்றாண்டின் மத்தியில் இம்முறை மேலும் விரிவடைந்தது.

R. W. புன்சனும் (R. W. Bunsen 1811—1899), G. R. கிர்ச்சாஃபும் (G. R. Kirchhoff 1824—1887), 1859-இல் பண்பறி பகுப்பாய்வின் மிக முக்கியமான பண்பறி நிரநிறல் (qualitative spectral analysis) ஆய்வை ஏற்படுத்தினார்கள். 19-ஆம் நூற்றாண்டில் மின் பகுப்பு எடையறி பகுப்பாய்வும் (electrograrimetric analysis) உருவாகியது. இது V. V. பெட்ரோவ் (V. V. Petrov 1761—1834) என்பவரால் தோற்றுவிக்கப்பட்டது. இவர் பல சேர்மங்களை மின்பகுப்பு செய்தார்.

மிகப் புகழ்வாய்ந்த வேதியியலாளரும் ஆசிரியருமான N. A. மென்ஷுட்கின் (N. A. Menshutkin 1842-1907) பண்பறி, பருமனறி பகுப்பாய்வுகளைப்பற்றிய பகுப்பாய்வு வேதியியல் என்ற நூலை வெளியிட்டார். இந்நூலில் காணப்படும் பகுப்பாய்வு தொகுதிகளால் தோன்றிய அயனிகளின் வகையீடும் மென்ஷுட்கினால் ஏற்படுத்தப்பட்டதுதான்; 19-ஆம் நூற்றாண்டின் இரண்டாம் பாதியிலும் 20-ம் நூற்றாண்டிலும் பகுப்பாய்வு வேதியியலில் ஏற்பட்ட வளர்ச்சி

வேதியியலின் பல கிளைகளான கனிம, கரிம, பௌதிக வேதியியல் போன்றவற்றில் ஏற்பட்ட வளர்ச்சியாகும். முதலில் D. I. மெண்டலீபால் (D. I. Mendeleyev 1834—1907) கண்டுபிடிக்கப்பட்ட தனிம வரிசை அட்டவணையை (1869) குறிப்பிட வேண்டும். இதில் தனிமங்கள் செம்மையான முறையில் தொடர்புபடுத்தப்பட்டு அவைகளின் பண்புகள், அணு எடை ஆகியவற்றிடையே தொடர்புகொள்ளும் வகையில், செம்மையான முறையில் வரிசைப் படுத்தப் பட்டுள்ளன. வேதியியல் என்ற அறிவியலில் தோன்றியிருந்த சிறப்புடையவை அத்தனையும் தனிம வரிசை அட்டவணையில் பின்னிப் பிணைந்திருந்தன. மேலும் வேதியியலை புரிந்துகொள்ளவும்,மேலோங்கச் செய்யவும் இது தொடர்ந்து பயன்படுகிறது. தனிமங்களிடையே பண்புகளிலுள்ள ஒற்றுமைகளைக்கொண்டு புது வினைகளையும்,அயனிகளை நிர்ணயிக்கும் முறைகளையும் கண்டுபிடிக்க பகுப்பாய்வாளர்களுக்கு உதவிற்று. சான்றாக நான்காம் தொகுதியில் சிலிக்கன், டின் ஆகியவற்றிற்கு அடுத்துவரும் மெண்டலீபால் முன்னுரைக்கப்பட்ட தனிமமான ஜெர்மேனியத்தின் இடத்தைக்கொண்டு, அதன் அயனிகளின் வினைகள் அதே இணைதிறனுள்ள சிலிக்கன், டின் அயனிகளினுடையதை ஒத்திருக்கவேண்டும் என்று சொல்லலாம். Sn++++ அயனியைப்போல் Ge++++ அயனியும் அமிலக் கரைசலில் H_2S-ஆல் சல்பைடாக GeS_2 வீழ்படிவடைகிறது. இந்த சல்பைடு (SnS_2 போல்) NaOH, Na_2S முதலியவற்றில் கரைந்து தயோ உப்பைக் கொடுக்கிறது. எனவே Sn++++ அயனியைப்போல் இதையும் 5-ஆம் தொகுதியில் சேர்க்கவேண்டும். எனவே நான்கிணைதிறன் ஜெர்மேனியத்தால் தரப்படும் GeO_3^{--} நேர் அயனி SiO_3^{--} நேர் அயனியை ஒத்திருக்கும் என்று முன்னுரைக்கலாம். உண்மையில் இந்த இரு அயனிகளும் அம்மோனியம் மாலிப்டேட்டுடன் $(NH_4)_2MOO_4$ வினைப்பட்டு $H_8[Ge(MO_2O_7)_6]$, $H_8[Si(MO_2O_7)_6]$ பல்லின பலபடி அமிலங்கள் (heteropoly acids) தருகின்றன; இவைகள் அமைப்பிலும் வேதியியல் பண்பிலும் ஒத்துள்ளன; பென்சிடின் என்னும் கரிம வினைப்பொருளுடன் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கத்தின்போது ஆழ்ந்த நீல நிறத்தைக் கொடுக்கின்றன. இவ்வினையைக்கொண்டு இந்த அயனிகளைப் பகுப்பாய்வில் கண்டறியலாம்.

மெண்டலீப் தனிம வரிசை அட்டவணையில் தனிமத்திற்கு உள்ள இடத்திற்கு ஏற்ப வேதியியல் வினைகளில் ஒற்றுமை கொண்டுள்ளவைகளுக்கு இன்னும் பல சான்றுகள் உள்ளன. இதைக்கொண்டு பல புதிய வினைகள் கண்டுபிடிக்கப்பட்டன.

தனிம வரிசை அட்டவணையை சோதனைமூலம் நிரூபிப்பதற்கு பல தனிமங்களின் அணுஎடைகள் மிகத்துல்லியமாக தேவைப்பட்டன. இதன் விளைவாக பருமனறி பகுப்பாய்வு முறைகளில் முன்னேற்றம் ஏற்பட்டது.

இருந்தபோதிலும் சமீபகாலம் வரை தனிம வரிசை அட்டவணை பகுப்பாய்வு வேதியியலில் போதுமான அளவு பயன்படவில்லை. முன்பு குறிப்பிட்டபடி அயனிகளின் பகுப்பாய்வு வகையீடு தனிம வரிசை அட்டவணையில் தனிமங்களின் இடத்துடன் தொடர்புபடுத்தப்படவில்லை. ஆனால் தற்காலத்தில் இப்பிரச்னை அதிகமான கவனத்தை ஈர்த்துள்ளது.

கனிமச் சேர்மங்களின் தயாரிப்பில் ஏற்பட்ட துரிதமான வளர்ச்சியின் காரணமாக பகுப்பாய்வு வேதியியல் மிகுந்த முன்னேற்றமடைந்துள்ளது. பல்வேறு அயனிகளை அறியும் திறம்படைத்த மிகவும் பயனுள்ள கரிம வினைப்பொருள்களால் பகுப்பாய்வு எளிதானதாகவும், விரைவில் செயல்படக்கூடியதாகவும், ஆகிவிட்டது. மிகநிறையக் கரிமச்சேர்மங்கள் கிடைப்பதாலும், அவைகளின் இயைபையும் அமைப்பையும் மாற்றத்தக்க பலமுறைகளிருப்பதாலும், அதன் காரணமாக அவைகளின் பண்புகளில் ஏற்படும் மாற்றங்களைக்கொண்டு, அவைகளை பகுப்பாய்வு வினைப்பொருளாக கொள்ளத்தக்க சூழ்நிலை ஏற்படுவதாலும், பல்வேறுபட்ட அயனிகளை அறிய நுட்பத்தன்மையும், தனிச்சிறப்புமுடைய வினைப்பொருள்களைக் கண்டுபிடிக்கத்தக்க வாய்ப்பு மிகுதியாக பகுப்பாய்வு வேதியியலில் ஏற்பட்டுள்ளது.

கரிமச்சேர்மங்களை வினைப்பொருள்களாகப் பகுப்பாய்வு வேதியியலில் M. A. இலின்ஸ்கியும் (M. A. Il'insky 1856–1941) L. A. சுகேவும் (L. A. Chugaev 1873–1922) பயன்படுத்தினார்கள். சுகேவின் பணி குறிப்பிடத்தக்கதாகும். 1965-இல் Ni^{++} அயனிக்கு ஒரு சோதனையைக் கொடுத்தார். இதன் விளைவாக உள்அணை உப்புக்கள் (internal complex salts) என்பவைகளின் பகுப்பாய்வு பண்புகள் ஆராயப்பட்டன. இப்பிரச்னை பகுப்பாய்வு வேதியியலில் தற்போது மிகுந்த முக்கியத்துவம் வாய்ந்துள்ளது.

அங்கக வினைப்பொருள்கள் சொட்டுவினையிலும், வண்ணவழி பகுப்பாய்விலும் (colorimetric analysis) பெரும்பான்மையாக பயனாகின்றன. சொட்டுவினை 1920-இல் N. A. தனானேவால் (1878–1959) உருவாக்கப்பட்டது; இவர் பகுதிவினைகளால்

அயனிகளைக் கண்டறிய இதைப் பயன்படுத்தினர். சொட்டு அல்லது பொட்டு வினைகளில் முக்கியமான ஆய்வுகளை ஆஸ்திரிய நாட்டு விஞ்ஞானி F. ஃபைஜல் (F. Feigl) நிகழ்த்தியுள்ளார். சொட்டு வினைகளிலிருந்து உலோகங்களையும் உலோகக்கலவைகளையும் பகுப்பாய்வதற்குறிய துருவலற்ற (chipless) முறையை தனுனேவ் உருவாக்கினர். இம்முறையில் உலோகம் அல்லது உலோகக்கலவையின் பரப்பில் HNO_3 அமிலம் போன்ற கரைப்பானைச் சேர்த்து கரைத்து பெறப்படும் உப்புக்கரைசலை ஒரு காகிதத்துண்டில் எடுத்துக்கொண்டு அதிலேயே சொட்டு வினையை நிகழ்த்தலாம். தனுனேவ் பண்பறி, பருமனறி பகுப்பு முறைகளில் கொள்கை, செய்முறை ஆகிய இரண்டிலும் பல முக்கியமான ஆராய்ச்சிகள் நடத்தினர்.

பௌதிக வேதியியல் 19-ஆம் நூற்றுண்டின் கடைசியிலும் 20-ஆம் நூற்றுண்டின் ஆரம்பத்திலும் வெகுவேகமாக வளர ஆரம்பித்ததால் பகுப்பாய்வு வேதியியல் வளர்வதற்கு இது பெரிதும் உதவிற்று. S. அரேனியசால் (S. Arrhenius 1859—1927) கொண்டுவரப்பட்ட மின்னுற் பகுப்புக் கொள்கை (1887-இல்) பகுப்பாய்வில் மிகவும் சிறப்பான முறையில் பயனுயிற்று. இதையும் நிறைதாக்க விதியையும் (law of mass action) கொண்டு பகுப்பாய்வு வினைகளுக்கும், சோதனைகளின் செய்முறைகளுக்கும், கொள்கை அடிப்படையை W. ஆஸ்வால்டு (W. Ostwald 1894-இல்) தந்தார். அதற்கு முன்பு அனுபவ ரீதியாகத்தான் இவைகள் விளக்கப்பட்டன. கரைதிறன் பெருக்கம், கேல்வனிக் மின்கலம் பற்றிய கொள்கையை ஏற்படுத்திய ஜெர்மன் நாட்டு பௌதிக வேதியியலாளர் W. நென்ஸ்ட் (W. Nernst 1864—1941), எலக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சியால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம், ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் நிகழ்கின்றன என்று கண்டறிந்த L. V. பிஜார்செவஸ்கி போன்றவர்களின் ஆராய்ச்சி பகுப்பாய்வில் மிகுந்த முக்கியம் வாய்ந்தவை. பௌதிக வேதியியலின் ஒரு பகுதியான ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தக் (oxidation potential) கொள்கை பகுப்பாய்வை மேலும் வளமுள்ளதாக்கியது. ஆக்சிஜனேற்ற-ஒடுக்க வினைகள் நிகழும் திசையை முன்னுரைக்கவும், சமநிலை மாறிலியை கணக்கிடவும், மிகத் தகுந்த ஆக்சிஜன் ஏற்றி, ஆக்சிஜன் ஒடுக்கி ஆகியவற்றைத் தேர்ந்தெடுக்கவும், மற்றும் பல முக்கியமான பிரச்னைகளைத் தீர்க்கவும் ஆக்சிஜன் ஏற்ற மின்னழுத்தக் கொள்கை பயனுகிறது.

ஆக்சிஜன் ஏற்ற, ஆக்சிஜன் ஒடுக்க வினைகளின் வழிமுறை பற்றிய A. N. பாக்கின் (A. N. Bakn) கொள்கையும், N. A.

ஷீலோவின் (N. A. Shilov *1872—1930*) இணை ஆக்சிஜன் ஏற்ற-ஒடுக்க (conjugate oxidation-reduction) வினைகளின் ஆராய்ச்சிகளும், பரப்புக் கவர்ச்சி இயற்பாடு ஆகியவைகளும் பகுப்பாய்வு வேதியியலில் முக்கியம் வாய்ந்தவை. ஆக்சிஜன் ஏற்ற, ஒடுக்க வினைகளின் கொள்கைகளில் ஏற்பட்ட வளர்ச்சி கன அளவு பகுப்பாய்வு விரிவடைவதற்குப் பெரிதும் காரணமாயிருந்தது.

பௌதிக வேதியியலின் வளர்ச்சி காரணமாக மிகுந்த பயனுள்ள கொள்கை அடிப்படைகள் கிடைத்தது மட்டுமல்லாமல் பல செய்முறைகளையும் நுட்பங்களையும் பகுப்பாய்வாளர்கள் பெறமுடிந்தது. இம்முறைகளெல்லாம் பெரிதும் சிறப்பு வாய்ந்தவை. இவைகளெல்லாம் ஆராய்ச்சிகளிலும் தொழிற்கூடங்களிலும் விரிவாகப் பயன்படுகின்றன; இதனால் பண்பறி பருமனறி பகுப்பாய்வுகளின் செயற்படும் திறன் மேலோங்கியுள்ளது. எனவே பல வகைகளில் வேதியியல் முறைகளைவிட பல நன்மைகளை உடையதாயுள்ளன. எனினும் பௌதிக மற்றும் பௌதிக வேதியியல் (physico chemical) முறைகளின் வளர்ச்சிக்கு வேதியியல் முறைகளே அடிப்படையாயுள்ளன. எனவே பகுப்பாய்வில் இது தொடர்ந்து முதன்மையானதாயுள்ளது.

பத்தொன்பதாம் நூற்றாண்டின் கடைசியில் மிகவும் புதுமையான பகுப்பாய்வு முறை N. S. குர்னகோவும் (N S.Kurnakov *1860—1941*),அவருடன் பணியாற்றியவர்களும் ஏற்படுத்தினர்கள். பகுதிப் பொருள்களை கூறுபடுத்துவதைவிட பௌதிகப் பண்புகளுக்கும் இயைபிற்கும் இடையேயுள்ள தொடர்புகளை ஆராய்ந்து சிக்கலான அமைப்புகளின் (உலோகக் கலவைகள், கரைசல்கள், கண்ணுடிகள்) வேதியியல் தன்மையை நிர்ணயிக்கும் பௌதிக வேதியியல் பகுப்பாய்வுதான் அம்முறையாகும். இப்பகுப்பாய்வில் பண்பு-இயைபு வரை படங்களைக் கொண்டு வேதியியல் வினைக்கு மிகச் சாதகமான சூழ்நிலைகளை அறிய இயலுகிறது. சமச் சீரற்ற பல்லின அமைப்புகளில் (heterogeneous systems) நிலைமைகளின் (phase) இயைபுகளை உறுதிப்படுத்தவும் முடிகிறது.

தொழிற்சாலைகளின் தேவைகள் அறிவியலின் பல பிரிவுகளின் வளர்ச்சியைவிட பகுப்பாய்வு வேதியியலின் வளர்ச்சிக்குத் தூண்டுகோலாயமைந்தது. உற்பத்தியின் வேதியியல் கட்டுப்பாட்டு முறைகளை சீர்திருத்தவும் தொழில் வகை அதிகரிப்பு ஊக்கமளித்தது. அதாவது கச்சாப் பொருள்கள் (raw materials),

இடைநிலை பொருள்கள் (intermediates) முழுமையடைந்த வினை பொருள்கள் ஆகியவற்றின் இயைபை நிர்ணயித்தல், பகுப்பாய்வு வேதியியல் ஒரு அறிவியலாக மலர்வதற்கு முதன்மையான காரணமாக அமைந்தவை தொழிற்சாலைகளின் தேவைகள்தான். அறிவியல் ஆராய்ச்சிக் கழகங்கள், ஆராயச்சி நிறுவனங்கள், தொழிற்சாலை ஆய்வுக்கூடங்கள் உற்பத்தி சம்பந்தப்பட்ட சிக்கல்களைத் தீர்த்து வைத்தன. பகுப்பாய்வு வேதியியல் துறையில் அறிவியல் ஆராயச்சி வழக்கமானதைவிட துரிதமாக வளர்வதற்கு இவைகள் காரணமாயமைந்தன.

வினாக்களும் கணக்குகளும்

1. எவ்வினைகள் நுட்பமானவை என்றழைக்கப்படுகின்றன? ஒரு வினையின் நுட்பத் தன்மையின் பண்புகள் யாவை?

2. Fe^{+++} அயனிக்கும் அம்மோனியம் தயோசயனேட்டுக்கும் (NH_4CNS) இடையே நிகழும் வினையின் நுட்பத்தை அறிய ஒரு லிட்டருக்கு 1 கிராம் Fe^{+++} அயனியுள்ள ஒரு ஃபெரிக் உப்புக்கரைசல் தயாரிக்கப்பட்டது. இக்கரைசலை 1000 மடங்கு விளாவினால் வினை நம்பும்படி நடைபெறுகிறது; ஆனால் மேலும் விளாவினால் வினை நம்பமுடியாததாகிறது. 2 மி.லி. கரைசலைக் கொண்டு வினையை நிகழ்த்தும்போது கரைசலின் நிறம் சிவப்பாக [ஃபெரிக் தயோசயனேட்டு $Fe(CNS)_3$ உண்டாவதால்] மாறுகிறது என்பதைக் கொண்டு விளாவுதல் எல்லையையும் அறிவதற்கேற்ற குறைந்த பட்சத்தையும் கண்டுபிடி.

விடை: விளாவுதல் எல்லை 1:1,000,000; அறிவதற்கேற்ற குறைந்த பட்சம் 2 μg.

3. நுண்படிக ஆய்வு முறையில் Ca^{++} அயனியை CaC_2O_4-ஆக அறிய 0·001 M $CaCl_2$ கரைசல் 0·001 மி. லி. கொண்டு வினை நிகழ்த்தும்போது நம்ப முடிகிறது. இவ்வினையின் (அ) அறியத்தக்க குறைந்தபட்சம் (ஆ) விளாவுதல் எல்லை ஆகியவற்றைக் கணக்கிடு.

விடை: (அ) 0 04 μg Ca^{++} (ஆ) 1:25,000

4. பொட்டாசியம் அயனியை K^+, $NaHC_4H_4O_6$-டன் சேர்க்கும் வினையின் ($KHC_4H_6O_6$ வீழ்படிவு தோன்றுகிறது) விளாவுதல் எல்லை 1:1000. KCl கரைசலை எந்த மிகக் குறைந்த செறிவில் எடுத்துக்கொண்டால் K^+ அயனியை இவ்வினையால் கண்டறியலாம்?

விடை: $\sim$ 0·026 N

5. கால்சிய உப்புக் கரைசல்கள் Na_2HPO_4-டன் $CaHPO_4$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாகத் தருகின்றன. இவ்வீழ்படிவு அமிலங்களில் (அசிட்டிக் அமிலம் உட்பட) கரைகிறது. ஆனால் சூடான நீரிலும் காரங்களிலும் பெரும்பாலும் கரைவதில்லை. (அ) சூடான நிலையில் (ஆ) அமிலங்களில் (இ) காரங்களில் இவ்வினையை நிகழ்த்த முடியுமா என்று கூறு.

6. எவ்வினைகள் (அ) தனிச்சிறப்பு வினைகள் (ஆ) தேர்ந்தெடுத்த வினைகள் என்று கூறப்படுகின்றன ? தனிச் சிறப்பு வினைகள் உடைய அயனிகளை எவ்வாறு கண்டறியலாம் ?

7. முறைப்படுத்தப்பட்ட பகுப்பாய்வின் முக்கியக் கருத்து என்ன ?

8. தொகுதி வினைப்பொருள்கள் என்றால் என்ன ? பண்பறி பகுப்பாய்வில் தொகுதி வினைப்பொருள்களைப் பயன்படுத்துவதில் உள்ள நன்மைகள் யாவை ?

9. அறிய வேண்டிய கரைசல் HCl, H_2S, $(NH_4)_2S$ அல்லது $(NH_4)_2CO_3$ -டன் வீழ்படிவு கொடுக்கவில்லையென்றால் அதன் இயைபு பற்றி என்ன முடிவு எடுக்கலாம் ?

10. பண்பறி பகுப்பாய்வின் ஈரச் சோதனைகள் அயனி வினைகள் என்பதற்கு ஆதாரமாக உள்ள சான்றுகள் யாவை ? பகுப்பாய்வில் அயனி வினைகளைப் பயன்படுத்துவதில் உள்ள நன்மைகள் யாவை ?

11. கரையக் கூடிய கால்சியம் உப்புக்கள் எல்லாம் ஏன் $(NH_4)_2C_2O_4$ -டன் வினைப்படுகின்றன? Ca^{++} அயனியைக் கண்டறிய இதற்குப் பதிலாக $Na_2C_2O_4$-ஐ பயன்படுத்தலாமா ?

12. பொட்டாசியம் குரோமேட்டுக் கரைசலுடன் சில்வர் நைட்ரேட்டை $(AgNO_3)$ சேர்த்தால் அதற்கே உரிய ஆழ்ந்த சிவப்பு நிற Ag_2CrO_4 வீழ்படிவடைகிறது. K_2CrO_4-க்குப் பதில் $Cr_2(SO_4)_3$ கரைசலை பயன்படுத்தினால் இவ்வினை நிகழுமா? $AgNO_3$-ஐ வினைபொருளாகப் பயன்படுத்தும்போது எது உண்மையிலேயே கண்டறியப்படுகிறது ?

13. பின்வரும் வினைகளின் அயனிச் சமன்பாட்டை எழுது.

$$K_2CrO_4 + 2\,AgNO_3 = \downarrow Ag_2CrO_4 + 2\,KNO_3$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\,CaCl_2 = \downarrow 3\,CaSO_4 + 2\,FeCl_3$$

$$FeSO_4 + 2\,KOH = \downarrow Fe(OH)_2 + K_2SO_4$$

14. பின்வரும் வினைகளுக்கு எடுத்துக்கொள்ள வேண்டிய பொருள்களின் பெயர்களைக் கூறு.

$$Pb^{++} + 2Cl^- = \downarrow PbCl_2$$

$$Ag^+ + Br^- = \downarrow AgBr$$

$$Cu^{++} + 2OH^- = \downarrow Cu(OH)_2$$

15. $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ ஆகியவற்றின் கரைசல்கள் அம்மோனியம் தயோசயனேட்டுடன் வினைப்பட்டு ஃபெரிக் தயோசயனேட்டை $Fe(CNS)_3$ கொடுப்பதால் சிவப்பு நிறம் தோன்றுகிறது. இவ்வினை $FeSO_4$ (ஃபெரிக் உப்புக்கள் மாசுகளாக இல்லாதிருந்தால்) கரைசலுடன் நடைபெறுமா ?

16. *200 மி. லி. 0·5* N *கரைசலைத் தயாரிக்க எவ்வளவு எடை* $ZnSO_4$ $7H_2O$ எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும் ? விடை : *14·37 கி.*

17. 5 லிட்டர் 2N *கரைசலை தயாரிக்க* *1·6* ஒப்பு அடர்த்தி உள்ள 56% H_2SO_4 எவ்வளவு கன அளவு தேவை ? விடை : *600* மி.லி.

18. *250* மி.லி. *0·35*N கரைசல் தயாரிக்க எத்தனை மி.லி. 2N Na_2CO_3 கரைசலை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும்? விடை : *43·75* மி.லி.

2. தொகுதி எதிர் அயனிகள்

அறிமுறை பகுதிகள்

பண்பறி பகுப்பாய்வின் தலைமையான கருத்துக்களை முந்திய அத்தியாயத்தில் வரையறுத்த பின்னர் எதிர் அயனிகளின் வினைகளையும், அவைகளின் தொகுதி பகுப்பாய்வையும் ஆராயலாம். இதைப் புரிந்து கொள்ள பண்பறி பகுப்பாய்வின் அடிப்படை கருத்துக்களையும் அறிமுறையையும் தெரிந்து கொள்ளுதல் அவசியம்.

தொகுதிகள் I முதல் IV வரை உள்ள எதிர் அயனிகளின் வினைகளையும், பகுப்பாய்வு வழி பற்றிய விரிவுரையுடன் அவைகளின் அடிப்படைக் கொள்கைகள் உடனுக்குடன் ஆராயப்படுகின்றன. இவைகளில் முக்கியமான வேதியியல் சமநிலை, கரைசல் பற்றிய கொள்கை இந்த அத்தியாயத்தில் வாதத்திற்குள்ளாகின்றன.

9. நிறைதாக்க வழி

பகுப்பாய்வு வேதியியலில் பயன்படும் பல வினைகள் மீளும் தன்மையுடையவை. அதாவது ஒரே சமயத்தில் எதிர்திசை* களில் வினைகள் நடைபெறுகின்றன. Ba^{++}, Zn^{++} அயனிகளை கண்டறியும் வினைகள் இதற்கு எடுத்துக் காட்டாக உள்ளன.

$$2\,BaCl_2 + K_2\,Cr_2\,O_7 + H_2O \rightleftharpoons \downarrow 2\,Ba\,Cro_4 + 2HCl + 2\,KCl$$

$$ZnCl_2 + H_2S \rightleftharpoons \downarrow Zns + 2\,HCl$$

* வினைகளை மீளும் வினைகள் மீளாவினைகள் என்று பிரிப்பது விதிக்கட்டின்றி அமைந்ததாகும். சரியாக சொல்லப்போனல் எவ்வினையும் சற்றேறக்குறைய மீளும் தன்மை உடையதாகும். ஆனல் பல வினைகள் மிகக் குறைவான மீளும் தன்மை பெற்றிருப்பதால் அவை செய்முறை ரீதியில் மீளாவினைகள் என்றெண்ணப்படுகின்றன.

மீளும் வினைகளின் சமன்பாடுகளில் மீளும் தன்மையைக் குறிப்பிட சமக் குறிக்குப் பதில் இரட்டை அம்புக்குறிகள் பயன் படுத்தப்படுகின்றன. ஒரே சமயத்தில் நிகழும் இரண்டு வினை களில் முன்னோக்கிய வினையை இடது புறமிருந்து வலது பக்கம் நோக்கிய அம்புக் குறியும், பின்னோக்கிய வினையை வலதுபுற மிருந்து இடது புறம் நோக்கிய அம்புக்குறியும் காட்டுகின்றன.

மீளும் வினைகள் வேதியியல் சமநிலையை அடைகின்றன என் பதை நாம் பொது வேதியியலிலிருந்து அறிவோம். சமநிலையில் கரைசல் தொடக்கப் பொருள்கள், வினைபொருள்கள் எல்லாவற் றையும் கொண்டுள்ளது.

வேதியியல் சமநிலையில் வினைப்படும் பொருள்களின் செறி வில் ஏற்படும் மாற்றத்தின் காரணமாக முன்னோக்கிய வினை, பின்னோக்கிய வினை ஆகிய இரண்டின் வினை வீதமும் சமமா யுள்ளன.

வினைப்படும் பொருள்களின் செறிவில் ஒரு அலகு *நேரத் தில் ஏற்படும் மாற்றத்தைக் கொண்டு வேதிவினைகளின் வீதம் அளக்கப்படுகிறது.

ஒரு மூலக்கூறோ அல்லது அயனியோ வேதி வினைப்பட வேண்டுமானால் அவைகள் மோதிக்கொள்ள வேண்டும். மோதல் எண் (collision number) அதிகமானால் வினை வேகம் அதிகரிக்கும். கரைசல்களில் அயனிகள் அல்லது மூலக்கூறுகளிடையே ஏற்படும் மோதல் எண்ணிக்கை கரைசலின் செறிவுடன் அதிகரிக்கும். எடுத்துக்காட்டாக இந்த மீளும் வினையை ஆராயலாம்.

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

இதில் A, B, C, D ஆகிய பொருள்கள் வேறுபட்ட இயை புடையவை. முன்னோக்கிய வினையின் வீதம் A, B ஆகியவற்றின் செறிவுடன் நேர்விகிதத்தில் உள்ளது. கணக்கீடுகளின் சௌகரி யம் பொருட்டு வினைப்படும் பொருள்களின் செறிவை மோலார் அடிப்படையில் குறிப்பிடலாம். [மோலார் செறிவை காட்ட

---

* வினைவீதம் (v) மாறும் இயல்புடையது. (சமச்சீரற்ற இயக்கத்தின் வீதம் போன்றது) இதை நேரத்துடன் தொடர்புள்ள செறிவின் பெறுதி யாக கணித முறையில் எழுதலாம்.

$$v = -\frac{dc}{dt}$$ எதிர்க்குறி t-உடன் c குறைவதைக் காட்டுகிறது.

வாய்பாட்டை சதுர அடைப்புக்குறியில் எழுதுகிறேம்] எனவே நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$v_1 = k_1 \text{ [A] [B]} \qquad (1)$$

இங்கு v_1 என்பது முன்னேக்கிய வினை வீதத்தையும் k_1 என்பது தகவுப் பொருத்த மாறிலி, வினைவேக மாறிலி அல்லது வேக மாறிலியையும் குறிப்பிடுகின்றன. [A], [B] என்ற செறிவுகள் 1 மோல்/லிட்டர் என்றிருக்குமானுல் $v_1 = k_1$. ஆகவே வினைப் படும் பொருள்களின் செறிவு ஒவ்வொன்றும் 1M (அல்லது அச் செறிவுகளின் பெருக்கல் தொகை ஒன்ருனல்) இருந்தால் வேக மாறிலியும் வினைவீதமும் சமமாகும்.

அதேபோல் பின்னேக்கிய வினையின் வீதத்தை (v_2) நாம்* எழுதலாம்.

$$v_2 = k_2 \text{ [C] [D]} \qquad (2)$$

தொடக்கத்தில் A-ம், B-ம் எடுத்துக்கொண்டால் அவற்றின் செறிவு வினை நிகழும்போது குறைந்து கொண்டே செல்கிறது. ஆகையால் முன்னேக்கிய வினையின் வீதம் சீராகக் குறைகிறது; பின்னேக்கிய வினையின் வீதம் பூஜ்யத்திலிருந்து அதிகரித்துக் கொண்டே செல்லும். ஆனுல் கடைசியில் இரண்டு வீதங்களும் சமமாகிவிடும்.

முன்னேக்கிய வினை பின்னேக்கிய வினை ஆகியவற்றின் வீதங் கள் சமமாகும் வினைநிலையைத்தான் சமநிலை என்கிறேம்.

சமநிலை எய்தியபோது A, B, C, D-யின் வினைப்படும் மூலக் கூறுகளின் எண்ணிக்கையும், தோன்றும் மூலக்கூறுகளின் எண் ணிக்கையும் சமமாயிருக்கும். எனவே சமநிலையில் வினைப்படும் எல்லாப் பொருள்களின் செறிவும் மாறுத நிலை அடைகின்றன; வினை நிகழ்வது நின்றுவிட்டதுபோல் தோன்றும். ஆனுல் அது உண்மை நிலையில்லை. இரு வினைகளும் தொடர்ந்து நிகழ்கின்றன; அதாவது ஒன்றின் விளைவை மற்றொன்றினுடையது சரிசெய்து விடுகிறது.

வேதிச் சமநிலை அமைதியடைந்த நிலையாகாது. சமநிலை இயக்கமுடையது (dynamic equilibrium). இந்த நான்கு பொருள்

---

* இதில் வேறு பொருள்கள் ஈடுபடுவதால் 'வேகமாறிலி k_2-வின் மதிப்பு முன்னேக்கிய வினையின் வேகமாறிலியின் மதிப்புடன் வேறுபட் டிருக்கும்.

களினுடைய எந்த ஒப்பிட்ட செறிவுகளில் (relative concentration) சமநிலை எய்துகின்றன என்று ஆராயலாம். முன்பு கண்டபடி சமநிலையில் $v_1 = v_2$.

v_1, v_2-இன் மதிப்பை *(1, 2 சமன்பாடுகளிலிருந்து)* இச் சமன்பாட்டில் புகுத்தினால்

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

செறிவுகளை ஒரு பக்கத்திற்கும் மாறிலிகளை மற்றொரு பக்கத்திற்கும் கொண்டு சென்றால்

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_1}{k_2}$$

$\frac{k_1}{k_2}$ என்பது இரண்டு மாறிலிகளிடையே உள்ள விகிதம் ஒரு மாறிலியாகத்தானிருக்கும். இதை K என்று குறிப்பிடுவோமானால் முடிவில் நாம் பெறுவது,

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K$$

அதே போன்று கீழ்வரும் வினையின் பொருள்கள் சமநிலை எய்துகின்றன. அப்போது அவைகளின் செறிவுகள் சமநிலை சமன்பாட்டில் பின்வருமாறு பொருந்தியிருக்க வேண்டும்

$$A + B + E \rightleftharpoons C + D.$$

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B] \cdot [E]} = K$$

Bம், Eம் ஒரே பொருளானால் சமன்பாடு பின்வருமாறு ஆகும்:

$$A + 2B \rightleftharpoons C + D$$

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]^2} = K$$

எனவே பொதுவான ஒரு வினைக்கு

$$mA + nB \rightleftharpoons pC + qD;$$

(இங்கு m, n, p, q காரணிகளாகும்.) சமநிலை சூழ்நிலையை பின்வரும் சமன்பாட்டால் தரலாம்.

$$\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} = K$$

இச் சமன்பாடு வேதியியலின் முக்கியமான நிறைதாக்க விதியின் கணித முறை வரைவிலக்கணமாகும். அதை பின்வருமாறு சொல்லலாம்.

தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் சமநிலை எய்திய வினையின் வினை பொருள்களின் செறிவை வினைப்படும் பொருள்களின் செறிவால் வகுத்துக் கிடைக்கும் ஈவு அவ்வினையின் மாறா மதிப்புடைய சமநிலை மாறிலி எனப்படுவதாகும்.

ஒரு வினையின் சமன்பாட்டில் பொருளின் குணகம் ஒன்று அல்லவென்றால் அதன் செறிவை அதற்குரிய அடுக்குக்கு (power) உயர்த்த வேண்டும்.

சமநிலை மாறிலியின் பருப்பொருள் என்னவென்பது $\frac{k_1}{k_2}$ என்பதிலிருந்து புலப்படுகிறது. அதாவது ஒத்த செறிவில் (1 மோல்/லிட்டர்) முன்னோக்கிய வினையின் வீதம் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் பின்னோக்கிய வினையின் வீதத்தைப்போல் எத்தனை மடங்கு அதிகமாயுள்ளது என்ற விகிதத்தைக் காட்டுகிறது. சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு ஒன்றிற்குக் குறைவாயிருந்தால் பின்னோக்கிய வினையின் வீதம் அதிகமாயுள்ளது என்று பொருள். எனவே சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பிலிருந்து வினை நிகழும் திசையை அறியலாம். சமநிலை மாறிலி மதிப்பு மிக அதிகமாயிருந்தால் முன்னோக்கிய வினை ஏறத்தாழ முழுமையாக நடைபெறுகிறது; பின்னோக்கிய வினை ஒதுக்கிவிடக்கூடிய அளவுக்கு மிகக் குறைவாக நடைபெறுகிறது என்று கொள்ளலாம். K மதிப்பு மிகக் குறைவாயிருந்தால் பின்னோக்கிய வினை முதன்மையாயுள்ளது; சமநிலை இடப்புறம் தள்ளியுள்ளது என்று பொருள். முடிவாக K மதிப்பு ஒன்றிற்கு கிட்டத்தட்ட இருந்தால் வினைகள் ஒன்றிற்கொன்று அதிகமாக மிஞ்சியில்லை என்றெண்ணலாம். இத்தகைய சமநிலையில் எல்லாப் பொருள்களின் செறிவும் கணிசமான அளவு இருக்கும்; எப்பொருளும் முழுமையாக மாற்றமடைந்திருக்காது.

சமநிலை மாறிலி மதிப்பு மாறாதிருப்பதால் A, B ஆகியவற்றின் தொடக்க செறிவால் அது பாதிக்கப்படுவதில்லை. இவைகளின் செறிவு எதுவாயிருந்தாலும் சமநிலையில் $\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$ இவ்விதம் குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் மாறுவதில்லை. மாறாக வெப்பநிலை மாறினால் K மதிப்பும் மாறும். ஒரு பொருளுக்கு ஒவ்வொரு வெப்பநிலையிலும் ஒரு குறிப்பிட்ட கரைதிறன் உள்ளதுபோல்

ஒவ்வொரு வெப்பநிலைக்கும் ஒரு குறிப்பிட்ட மதிப்பு சமநிலை மாறிலிக்கு இருக்கும். சமநிலையை கட்டுப்படுத்த நிறைதாக்க விதியைப் பயன்படுத்தலாம், அதை எத்திசையிலும் நகர்த்தலாம் என்பதை பின்வரும் எடுத்துக்காட்டினுல் உணரலாம்.

இந்த மீளும்வினை சமநிலை எய்தினுல்

$$CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2$$

H_2O ஆவி போன்ற வினைப்படும் பொருளை (வாயுக் கலவையின் மொத்த கன அளவை மாற்றுமல்) சேர்ப்பதாக வைத்துக் கொள்வோம். அப்போது $\frac{[H_2]\ [CO_2]}{[CO]\ [H_2O]}$ என்ற பின்னத்தின் மதிப்பு K-ஐ விட குறைகிறது. எனவே சமநிலை அடைய முன்னேக்கிய வினை அதிகரித்து பின்னத்தின் பகுதியை குறைக்கிறது. தொகுதியை அதிகரிக்கிறது.

$$CO+H_2O \longrightarrow H_2+CO_2.$$

வினைப்படும் பொருளின் செறிவை அதிகரித்ததால் முன்னேக்கிய வினையின் வீதம் பின்னேக்கிய வினையின் வீதத்தை விட அதிகரிக்கிறது.

அதேபோன்று H_2 அல்லது CO_2 போன்ற விளைபொருள் ஒன்றை சேர்த்தால் (பின்னத்தின் தொகுதியை அதிகரித்தால்) பின்னேக்கிய வினையின் வேகம் அதிகரிக்கிறது. எனவே வினையில் ஈடுபடும் பொருள்களில் ஏதாவது ஒன்றை (A,B,C அல்லது D) சேர்த்தால் சமநிலை நகர்த்தப்படுகிறது; அதாவது வினையில் ஈடுபடும் எல்லாப் பொருள்களின் செறிவும் மாற்றமடைந்து மீண்டும் நிறைதாக்க விதியின் சமன்பாட்டின் தேவையை பூர்த்தி செய்கிறது. சேர்க்கப்பட்ட பொருள் செலவாகின்ற வினையின் வீதம் அதிகரிக்கிறது.

பின்வரும் முக்கியமான முடிவை இதிலிருந்து பெறலாம்; ஏதாவது ஒரு தொடக்கப் பொருளை முடிந்த அளவிற்கு மிக அதிகமாக வினைப்படச் செய்து மாற்றமடையச் செய்ய வேண்டுமாளுல் அந்த மாற்றத்தை செய்யக்கூடிய பொருளை மிக அதிகமாக (இவ்வினையில் H_2O) சேர்க்கவேண்டும். இது பின்வரும் எடுத்துக்காட்டால் விளக்கப்படுகிறது.

CO, H_2O ஆவி ஆகிய இரண்டின் தொடக்க செறிவு சமம். இது 850°C வெப்பநிலையில் சமநிலை எய்தியபோது எல்லா

நான்கு பொருள்களின் செறிவும் சமம். உதாரணமாக இவ்வினையில் 1 மோல் CO-ம் 1 மோல் H_2O-ம் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றன; சமநிலையில் 0.5 மோல் CO_2-ம் 0.5 மோல் H_2-ம் உண்டாகியுள்ளன. எனவே கொடுக்கப்பட்ட வெப்ப நிலையில் சமநிலை மாறிலி

$$K=\frac{0.5\times 0.5}{0.5\times 0.5}=1$$

CO, H_2O இரண்டின் தொடக்க செறிவு தெரிந்தால் ஒவ்வொரு பொருளின் செறிவை இச்சமன்பாட்டைக் கொண்டு கணக்கிடலாம். 5 மோல் H_2O-ம் 1 மோல் CO-ம் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டுள்ளன (வாயுக் கலவையின் மொத்த கன அளவு ஒரு லிட்டர்).

வினைப்பட்டு மாற்றமடைந்த CO, X மோல் என்றிருக்கட்டும். இவ்வினையின் சமன்பாட்டின்படி ஒரு CO மூலக்கூறு ஒரு H_2O மூலக்கூறுடன் வினைப்பட்டு ஒரு H_2 மூலக்கூறும் ஒரு CO_2 மூலக்கூறும் தோன்றுகின்றன. சமநிலையில் இந்நான்கு பொருள்களின் செறிவு:

$$[CO]=1-X \qquad [CO_2]=X$$

$$[H_2O]=5-X \qquad [H_2]=X$$

இம்மதிப்புகளை சமநிலை சமன்பாட்டில் புகுத்தினால்

$$\frac{X\,.\,X}{(1-X)\,(5-X)}=1$$

$$X=\frac{5}{6}\approx 0{\cdot}83 \text{ மோல்}$$

ஐந்து மடங்கு அதிகமாக H_2O-ஐ எடுத்துக்கொண்டால் 83% CO-ஐ மாற்ற மடையச் செய்ய இயலுகிறது; ஆனால் சமான அளவில் எடுத்துக்கொண்டால் 50% தான் மாற்ற முடியும்.

10. பிரிகை வீதம்—மிகு அளவு மின் பகுளியும் குறையளவு மின் பகுளியும்

ஈரச் சோதனைகள் பகுப்பாய்வு வேதியியலில் பெரும்பான்மையாக பயன்படுகின்றன என்று முற்பகுதியில் (பிரிவு 2) கண்டோம். எனவே பயன்படுத்தும் சேர்மங்கள் எந்த அளவுக்கு

அயனிகளாகின்றன என்று தெரிந்துகொள்வது பகுப்பாய்வாள ருக்கு அவசியமாகிறது.

α என்ற குறியீட்டால் குறிப்பிடப்படும் பிரிகை வீதம் என்பது எடுத்துக்கொண்ட பொருள் எந்த பின்ன அளவிற்கு பிரிகையுற்று அயனிகளாகின்றன என்பதை காட்டுகிறது என்பதை நாம் அறிவோம்.

எடுத்துக்காட்டாக 0.01 மோலார் அசிட்டிக் அமிலக் கரைசலின் பிரிகை விதம் 0.0419 என்ருல் 4.19% அசிட்டிக் அமிலம் அயனிகளாக பிரிகையடைந்துள்ளது, மிஞ்சிய 95·81% அமிலம் அயனிகளாகாமல் மூலக்கூறுகளாகவே உள்ளன என்று பொருள்.

கரைசலின் மின்கடத்துத்திறன் (conductance), கரைப் பானின் உறைநிலையை கரைபொளால் குறைத்தல் முதலிய சோதனை முறைகளால் பிரிகை வீதத்தை நிர்ணயிக்கமுடியும்.

மின்முனைகளை நோக்கி மாறுபட்ட மின்னேற்றம் உள்ள அயனிகள் செல்வதால் கரைசலின் மூலம் மின்சாரம் பாய்கிறது என்பது மின்பிரிகை கொள்கையாகும். அயனிகளின் செறிவும், வேகமும் அதிகமாயிருந்தால் அதிக மின்சாரம் கரைசல் மூலம் செல்லுகிறது; கடத்துய திறனும் அதிகரிக்கிறது.

கரைசலின் செறிவு குறையும்போது சமான எடை கடத்தும் திறன் λ* (equivalent conductance) அதிகரிக்கிறது. இது λ_α என்ற எல்லை வரை அதிகரிக்கும். கந்தழி விளாவுதலின் சமான எடை கடத்துத்திறன் என்ற முடிவான மதிப்பை மிகு அளவு அயனி பகுளிகள் (மிகுதியாய் பிரிகை யடைந்தவை) 0·0001 M செறிவிலேயே அடைந்து விடுகின்றன. அதன் பின்னும் விளாவினுல் இது மாறுவதில்லை. கரைசலை விளாவும்போது பிரிகை வீதம் அதிகரிப்பதாலும் அல்லது அயனிகளின் வேகம்

---

* ஒரு கரைசலின் கடத்துத்திறன் என்பது அதன் மின் தடையின் தலைகீழ் விகித எண்ணுகும் (reciprocal). இதை மின் தடையின் தலைகீழ் விகித எண்ணுக அளக்கிருேம். எனவே ஒரு கரைசலின் மின்தடை 100 ஓம்கள் என்ருல் அதன் கடத்துத் திறன் 0·01 தலைகீழ் ஓம் (reciprocal ohm) ஆகும். சமான எடை கடத்துத் திறன் என்பது நியம கடத்துத் திறனை (specific conductance) (1 செ. மீ. நீளம் 1 ச. செ. மீ. CM² பரப்பிலங்கிய கரைசலின் கடத்துத் திறன்) ஒரு கிராம் சமமான எடை மின் பகுளி உள்ள கரைசலின் கன அளவால் (மி. லில்) பெருக்கிக் கிடைக்கும் பெருக்கல் தொகைக்குச் சமமாகும்.

அதிகரிப்பதாலும் λ உயர்கிறது. அர்ரேனியஸ் ஏற்படுத்திய பழைய மின் பிரிகை கொள்கையில் கரைசலின் செறிவு மாறும் போது அயனி வேகம் மாறுவதில்லை என்று கருதப்பட்டது. எனவே இக்கொள்கைப்படி கரைசலை விளாவும்போது λ அதிகரிக்கக் காரணம் மின்பிரிகையின் வீதம் அதிகரிப்பதுதான். கரைபொருள் முழுதும் அயனிகளாகிவிட்டால் பிரிகைவீதம் $\alpha = 1$ என்ற முடிவான நிலையை எய்துகிறது.

$$\frac{\alpha}{1} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

மேலும்

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

ஒரு கரைசலின் λ சமான எடை கடத்துத்திறனை சோதனை மூறம் அடைந்த பின்னர் α என்ற பிரிகை வீதத்தை சமன்பாடு* (1) கொண்டு கணக்கிடலாம். கடத்துத்திறனுக்கு மட்டுந்தான் மின்பிரிகை காரணமாக உள்ளது எண்றெண்ண இயலாது. மின்பகுளி கரைந்த கரைப்பானின் சவ்வூடு பரவுதல் அழுத்தம், உறைநிலை தாழ்வு, கொதிநிலை உயர்வு போன்றவற்றுடன் தொடர்பு கொண்ட வேண்ட் காஃப் (Van't Hoff), ரவுல்ட் (Raoult) விதிகள் மீறப்படுவதற்கும் இது காரணமாயுள்ளது.

சான்றாக மின்பகாப்பொருளான சர்க்கரை, ஆல்கஹால், கிளிசரால், யூரியா போன்றவற்றில் எந்தவொன்றையும் ஒரு மோலை 1000 கிராம் நீரில் கரைத்தால் உறைநிலை எல்லா வற்றிலும் ஒத்த அளவிற்கு அதாவது $1{\cdot}86°$ குறைக்கப்படுகிறது. எப்பொருளிலும் ஒரு மோலில் $6{\cdot}03 \times 10^{23}$ மூலக்கூறுகள் சமமாக உள்ளன. வெவ்வேறு வேதி இயைபு உள்ள பொருள்கள் ஒரே அளவிற்கு உறைநிலையை தாழ்த்துவதற்குக் காரணம் கரைசலில் உள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கை மட்டுந்தான் என்பது புலப்படுகிறது. மின் பிரிகையால் துகள்களின் மொத்த எண்ணிக்கை அதிகரிப்பதால் மின்பகுளிகள் உறைநிலையை அசாதாரணமாகக் குறைக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக 1000 கி. நீரில் ஒரு மோல் இரட்டை** மின்பகுளி (binary electrolyte)

---

* λ_∞-இன் மதிப்பை கணக்கீட்டின் மூலம் கண்டுபிடிக்கலாம். இது அயனி கடத்துத் திறன்களின் (ionic conductances) கூட்டுத் தொகைக்குச் சமமாகும்; இது பல அயனிகளுக்கு சோதனை மூலம் நிர்ணயிக்கப்பட்டுள்ளது.

** மின் பகுளியின் ஒரு மூலக்கூறு இரண்டு அயனிகளை மட்டும் கொடுத்தால் அது இரட்டை மின் பகுளி எனப்படும்.

கரைக்கப்பட்டுள்ளது. இக்கரைசலின் பிரிகை வீதம் 0·8 அல்லது 80% ஆகும். அதாவது கரைசலில் எதிர் அயனிகள் 0·8 கிராம் அயனியும் நேர்அயனிகள் 0·8 கிராம் அயனியும்உள்ளன. இதில் 0·2 மோல் பிரிகையடையாத மூலக்கூறுகள் உள்ளன. எனவே கரைசலில் துகள்களின் மொத்த எண்ணிக்கை அதிகரிக்கிறது. அது 1·8 மோல் ஆகும்; 1 மோல் இல்லை என்றுணர்க. எனவே இக்கரைசலின் உறைநிலை தாழ்வு மின்பகாப்பொரும் உண்டாக்குவதைப்போல் 1·8 மடங்கு அதிகமாயிருக்கும். அது சுமார் $-3·35°$ இருக்கும். மறுதலையான கணக்கீட்டையும் இங்கு செய்யலாம். அதாவது தெரிந்த செறிவுள்ள கரைசலின் உறைநிலை தாழ்வைக் கொண்டு கரைந்துள்ள மின்பகுளியின் பிரிகை வீதத்தை சோதனை முறைகளால் நிர்ணயிக்கலாம்.

உறைநிலை தாழ்வுமட்டுமல்லாமல் கரைசலிலுள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கையை பொருத்து மாறுபடும் மற்ற பண்புகளைக் கொண்டும் α-ஐ நிர்ணயிக்கலாம். அப்பண்புகள் பின்வருவனவாகும். சவ்வூடு பரவுதல் அழுத்தம், கொதிநிலை உயர்வு* ஆவி அழுத்தக் குறைவு.

பலமுறைகளால் பெறப்படும் பிரிகை வீதத்தின் மதிப்புகள் நன்கு ஒத்துள்ளன. எனவே அரேனியஸ் கொள்கை பொதுவாக ஒத்துக்கொள்ளப்பட்டது.

புகழ்வாய்ந்த வேதியியலாளர்கள் I. A. கப்லுகோவ் (I. A. Kablukov), V. A. கிஸ்டியாகோவஸ்கி (V. A. Kistyakovsky) ஆகியவர்களின் ஆராய்ச்சிகள் வளர்வதற்கும் ஏற்றுக் கொள்ளப்படுவதற்கும் பெரிதும் காரணமாயிருந்தன.

ஆனல் பின்னர் நிகழ்ந்த ஆராய்ச்சிகளின் விளைவாக அரேனியசின் பழைய கொள்கை குறையளவு மின்பகுளிகளுக்கு மட்டுந்தான் ஏற்றது என்பது புலப்பட்டது; அதாவது குறைந்த வீதத்தில் பிரிகை அடையும் பொருள்கள்.

பிரிகை வீதம் மிக அதிகமாயுள்ள மிகு அளவு மின் பகுளிகளுக்கு தனியாக ஒரு கொள்கை தேவைப்பட்டது. இதில் அயனிகளிடை உள்ள கவர்ச்சி விசை, விலகல் விசை, அயனிகளின் வேகம் ஆகியவை கணக்கிலெடுத்துக்கொள்ளப்பட்டன.

---

* கனிம, பௌதிக வேதியியல் புத்தகங்களில் இது பற்றிய முழுமையான தகவல்கள் கிடைக்கும்.

பதின்மூன்றும் பகுதியில் மிகு அளவு மின்பகுளிகளின் முக்கியமான கருத்துக்கள் ஆராயப்படும். அக்கொள்கைப்படி α-ஐ நிர்ணயிக்க பயனுகும் மேற்கூறிய எல்லா முறைகளும் குறையளவு மின்பகுளிக்கு மட்டுந்தான் சரியான பிரிகை வீதத்தைத் தருகிறது. இக்கரைசல்களில் அயனிகளிடைப்பட்ட தூரம் அதிகமாயுள்ளது, நிலை மின்விசை ஏதொரு விளைவையும் உண்டாக்குவதில்லை என்றெண்ணிக்கொள்கிறோம்.

மாறாக மிகு அளவு மின்பகுளிகள் மிகுதியாக அயனிகளை கொடுப்பதால் அயனிகளிடைப்பட்ட விசையை நாம் ஒதுக்கி விடமுடியாது.

ஆகையால் இவ்விசையை கருத்தில் கொள்ளாது பெறப் பட்ட சமன்பாடு (1) உண்மையான பிரிகை வீதத்தைக் கொடுக் காது; மேலீடான (apparent) வீதத்தைத்தான் கொடுக்கும். *α நிர்ணயிக்கும் மற்ற எல்லா முறைகளுக்கும் இது பொருந்தும்.

மின் பகுளிகளின் பிரிகை வீதம் பகுப்பாய்வில் மிகுந்த முக்கியத்துவம் வாய்ந்ததாகும். ஏனென்றால் பொருள்களின் வினைத்திறன் (activity) அதைப் பொருத்துள்ளது. இது பின்வரு வனவற்றால் விளக்கப்பட்டுள்ளது. 1 N HCl, 1 N CH_3COOH கரைசல்களின் கடத்துத் திறனை நிர்ணயிக்கும்போது ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் மிகுதியாக பிரிகையடைந்துள்ளது. ஆனால் அசிட்டிக்அமிலத்தின் பிரிகை வீதம் 0·42% மட்டுந்தான் என்பது தெரிகிறது. ஒரே மாதிரியான சிங்க் துண்டுகளை இந்த அமிலங் களில் தனித்தனியாகப் போட்டால் HCl-லிருந்து ஹைட்ரஜன் விரைவாகவும் அசிட்டிக் அமிலக் கரைசலிலிருந்து ஹைட்ரஜன் மெதுவாகவும் வெளிவிடப்படுகிறது. இந்த அமிலக் கரைசல்களை $CaCO_3$-டன் வினைப்படுத்தினால் CO_2-ஐ வெளிப்படுத்தும் வினைத் திறனில் மேற்கண்ட வேறுபாடே புலப்படுகிறது.

நீரில் சுமாராக கரையும் பொருள்களை கரைக்கும் திறனில் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலமும் அசிட்டிக் அமிலமும் வேறுபட் டிருப்பதுபோல் வேதி வினைத்திறனிலும் (chemical activity) அவைகளின் கரைசல்கள் வேறுபட்டுள்ளன. ஹைட்ரோகுளோ ரிக் அமிலத்தில் கரைகின்ற (Bacro$_4$, CaC_2O_4, ZnS போன்ற)

---

* மிகு அளவு மின் பகுளி எதுவாயினும் அவற்றிற்கு பல காரணங்களி னால் பிரிகை வீதம் 100% உள்ளது என்பது பகுதி 13-இல் காட்டப்பட் டுள்ளது.

ஆனால் அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரையாத பல பொருள்கள் உள்ளன.

ஆகவே கணிசமான அளவுக்கு அயனிகளாக பிரிகையடைந்துள்ள ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் ஒரு வீரிய (வேதி வினைத்திறம் மிக்க) (strong acid) அமிலமாகும்; இலேசாக பிரிகையடைந்துள்ள அசிட்டிக் அமிலம் வீரியம் குறைந்த (weak acid) அமிலமாகும்.

மின் பிரிகை கொள்கையின் உதவியால் இக்கருத்துக்களை எளிதில் புரிந்துகொள்ள இயலுகிறது. அமிலங்களுக்குள்ள சிறப்பான பண்புகளுக்கு காரணம் H^+ அயனிகள்தான் என்பது அரேனியஸ் கொள்கையாகும். எல்லா அமிலங்களின் கரைசல்களிலும் H^+ அயனிகள் இருப்பதால்தான் அவைகளுக்கு அமிலப் பண்புகள் எனப்படும் பண்புகள் பொதுவாக உள்ளன. எனவே H^+ அயனியின் செறிவோடு அமிலத்திறன் அதிகரிக்க வேண்டும்; அதாவது பிரிகை வீதம் அதிகரிக்கும்போது அமிலத்திறன் அதிகரிக்க வேண்டும்.

சோதனைகள் மூலம் மிகு அளவு மின் பகுளிகளுக்கு நிர்ணயிக்கப்பட்ட பிரிகை வீதம் அட்டவணை II-ல் தரப்பட்டுள்ளது. மேலீடாக மிகுதியான பிரிகை வீதம் கொண்ட HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4 போன்றவை வீரிய அமிலங்கள் என்பது தெரிகிறது. இதற்கு மாறாக $H_2C_2O_4$, H_3PO_4, H_2SO_3, HF போன்ற அமிலங்கள் சுமாரான திறனுள்ளவை. CH_3COOH, H_2CO_3, H_2S, HCN ஆகியவை குறைவான பிரிகை வீதம் உள்ள வீரியம் குறைந்த அமிலங்கள்.

அமிலங்களைப் போலவே காரங்களும் பல பொதுவான பண்புகளைக் கொண்டுள்ளன; இதற்குக் காரணம் அவற்றின் கரைசலிலுள்ள OH^- அயனிகளாகும். ஒரு காரத்தின் திறன் அதன் கரைசலிலுள்ள OH^- அயனிகளின் செறிவைப் பொறுத்துள்ளது; OH^- அயனியின் செறிவு அக்காரத்தின் பிரிகை வீதத்தைப் பொருத்துள்ளது. அதே அட்டவணை இரண்டிலிருந்து KOH-ம், NaOH-ம் திறன் மிகுந்த (வேதி வினைத்திறனுள்ள) வீரிய காரங்கள், ஆனால் NH_4OH வீரியம் குறைந்த காரம்* என்பது புலப்படுகிறது.

* நீர்க் கரைசல்களுக்கும் நீரற்ற கரைசல்களும் பொருந்தக்கூடிய வகையில் அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றைப் பற்றிய புதிய கருத்துக்கள் பகுதி 31-இல் தரப்பட்டுள்ளன.

இருகாரத்துவ (dibasic) பல காரத்துவ (poly basic) அமிலங்களின் பிரிகையை ஆராயலாம். அவைகள் பல படிகளில் பிரிகை அடைகின்றன என்பதை சோதனைகள் காட்டுகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக ஆர்த்தோபாஸ்பாரிக் அமிலத்தில் (H_3PO_4) முதலில் ஒரு ஹைட்ரஜன் தான் பிரிந்து செல்கிறது.

$$H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^- \ (26\%)$$

எஞ்சிய $H_2PO_4^-$ நேர் அயனிகளின் ஒரு பகுதி பிரிகையுற்று மற்றொரு H^+ அயனியை கொடுக்கின்றன.

$$H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{--} \ (0{\cdot}11\%)$$

முடிவாக HPO_4^- அயனிகள் கடைசி ஹைட்ரஜன் அயனியை கொடுக்கின்றன.

$$HPO_4^{--} = H^+ + PO_4^{---} \ (0{\cdot}001\%)$$

அடைப்புக்குறியில் உள்ளவை *0·1* M H_3PO_4 கரைசலிலுள்ள மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகளின் பிரிகை வீதத்தை காட்டுகின்றன. முதல் படியில் பிரிகை வீதம் மிக அதிகமாயுள்ளது. $H_2PO_4^-$ நேர் அயனி வீரியம் குறைந்த அமிலமாகவும், HPO_4^{--} அயனி மிக மிக வீரியம் குறைந்த அமிலமாகவும் உள்ளன. காரணம் நன்கு தெரிகிறது: எதிர் மின்னேற்றமுள்ள $H_2PO_4^-$ அயனிகளிலிருந்து H^+ அயனி விலகுவது நடுநிலையான H_3PO_4 மூலக்கூறிலிருந்து H^+ அயனி விலகுவதைவிட எளிதானது அல்ல, இரு எதிர் மின்னேற்றமுள்ள HPO_4^{--} அயனியிலிருந்து H^+ வெளியேறுவது இன்னும் கடினமானதாகும். அயனியாதல் பல படிகளில் நடைபெறுவதால் பாஸ்பாரிக் அமிலக் கரைசலில் அதிகமான அளவிற்கு $H_2PO_4^-$ நேர் அயனிகளும் மிகக் குறைவான அளவில் HPO_4^{--} அயனிகளும் மிகக் குறைவான அளவு PO_4^{---} நேர் அயனிகளும் உள்ளன.

மற்ற பல காரத்துவ அமிலங்களும், பல ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளைக் கொண்ட காரங்களும் ஒத்த முறையிலேயே பிரிகை அடைகின்றன. காரங்களில் OH^- அயனிகள் பல படிகளில் பிரிகை அடைகின்றன. சான்றாக:

$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca(OH)^+ + OH^-$$

$$Ca(OH)^+ \rightleftharpoons Ca^{++} + OH^-$$

காரங்களும் அமிலங்களும் பிரிகை வீதத்தில் மிகுதியான வேறுபாடுகளை காட்டுகின்ற போதிலும், சிலவற்றைத்தவிர எல்லா உப்புக்களும் மிகு அளவு அயனி பகுளிகளாக உள்ளன, அதாவது அவைகளின் மேலீடான பிரிகை வீதங்கள் அதிகமா யுள்ளன.

வீரியம் குறைந்த காரங்கள், அமிலங்கள் ஆகியவற்றி லிருந்து பெறப்படும் உப்புக்களுக்கும் இது பொருந்தும். உப்புக் களின் பிரிகை வீதம் அதிகமாயுள்ளது என்பதை பின்வரும் சோதனை எடுத்துக்காட்டுகிறது. ஒத்த செறிவுள்ள அம்மோ னியா அல்லது அசிட்டிக் அமிலக் கரைசல்கள் மூலம் மின்சாரத் தைச் செலுத்தும்போது மின் சுற்றில் (circuit) இணைத்துள்ள மின்விளக்கு மந்தமான ஒளியோடு எரிகிறது. ஆனால் இந்த இரு கரைசல்களையும் கலந்து அதில் மின்முனைகளை வைத்தால் அப் போது விளக்கு பிரகாசமாக எரிகிறது. கரைசலின் கடத்துத் திறன் அதிகரிப்பதற்குக் காரணம் அதிகமான பிரிகை வீதம் உள்ள உப்பு உண்டாகி அதனால் அயனிச் செறிவு அதிகரிப்பது தானாகும்.

$$CH_3\,COOH + NH_4OH = CH_3\,COO\,NH_4 + H_2O.$$

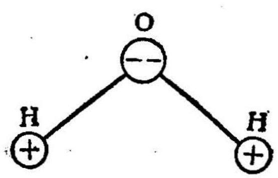
எனவே வீரிய அமிலங்களும், காரங்களும் ஏறத்தாழ எல்லா உப்புக்களும் மிகு அளவு மின் பகுளிகள் என்பது தெளிவாகிறது. வீரியம் குறைந்த அமிலங்கள், காரங்கள், நீர், $Hg(CN)_2$, $HgCl_2$ போன்ற உப்புக்கள் மற்றும் சில பொருள்கள் குறையளவு மின் பகுளிகளாகும்.

11. குறையளவு மின் பகுளிகளின் மின்பிரிகை மாறிலி

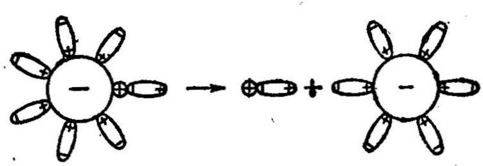
குறையளவு மின் பகுளிகளின் மின் பிரிகையின் தடத்தை ஆராயலாம். இதற்கு அசிட்டிக் அமிலத்தை எடுத்துக்காட்டாக கொள்ளலாம்.

அசிட்டிக் அமில மூலக் கூறுகளின் அருகிலுள்ள நீர் மூலக் கூறுகள் அத்துடன் கவர்ச்சி கொண்டிருப்பதால் பிரிகை நிகழ் கிறது. படம் 3-இல் காட்டியபடி நீர்மூலக்கூறு சமச்சீரற்ற மின்னேற்ற அமைப்பைக் கொண்டுள்ளது. எனவே நீர் மூலக் கூறில் எதிர்மின்னேற்றத்தின் ஈர்ப்பு மையமும் (centre of gravity) நேர் மின்னேற்றத்தின் ஈர்ப்பு மையமும் இணைந்தில்லை. மாறாக புறவெளியில் இரண்டு புள்ளிகளில் உள்ளன. இத்தகைய மூலக்

கூறுகள் இருமுனையி (dipole) எனப்படும். இருமுனையி மூலக்கூறு மொத்தத்தில் நடுநிலையாக இருந்தாலும் அதைச் சுற்றியுள்ள அயனிகள் அல்லது இரு முனைகளுடன் நிலை மின் ஆற்றல் கொண்டுள்ளது. சான்றாக நேர்மின் அயனியை (இரு முனையின் நேர் முனையை) நோக்கி இருமுனையின் எதிர்முனை திரும்புகிறது. நேர் முனைகள் எதிர்மின் தன்மையுள்ளதை நோக்கித் திரும்புகின்றன. நீர் இருமுனையிகளின் திசையமைவு (orientation) காரணமாக ஏற்படும் நிலைமின் கவர்ச்சியின் காரணமாக மின்பகுளியின் மூலக்கூறுகள் பிரிந்து அயனிகளாகின்றன, இதனால் அவைகளிடை உள்ள பிணைப்புகள் உறுதியற்றதாகின்றன. எனவே மூலக்கூறுகளின் வெப்ப இயக்க (thermal motion) ஆற்றலே இப்பிணைப்புகளைப் பிரிக்கக்கூடியதாயுள்ளது, அதாவது மூலக்கூறுகள் பிரிகையடைகின்றன.



படம் 3.
நீர் மூலக்கூறின்
H_2O அமைப்பு



படம் 4.
CH_3COOH மூலக்கூறுகளின்
மின் பிரிகை

மின் பிரிகை படம் 4-இல் காட்டப்பட்டுள்ளது. நீள் வட்டங்கள் நீர் இருமுனைகளையும், நேர் குறியுடனுள்ள சிறிய வட்டங்கள் H^+ அயனிகளையும், எதிர்க்குறியுடனுள்ள பெரிய வட்டங்கள் CH_3COO^- அயனிகளையும் குறிக்கின்றன. இந்த அயனிகள் சேர்ந்தால் பிரிகையடையாத அசிட்டிக் அமில மூலக்கூறுகள் *தோன்றுகின்றன.

மின்பிரிகையின் காரணமாக அயனிகள் தோன்றுவதில்லை; கரைப்பான் மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட அயனித் தொகுப்புகள் தான் கிடைக்கின்றன என்பது இதிலிருந்து தெரிகிறது. இத்

* அசிட்டிக் அமிலம் கோசல் கொள்கைப்படி (Kossel's theory) பிரிகையடைவது எளிதாகவுள்ளது. அசிட்டிக் அமில மூலக் கூறுகளில் H^+ அயனிகளும் CH_3COO^- அயனிகளும் முன்பே இருந்திருக்க வாய்ப்பு அதிகமில்லை. நீர் இரு முனையிகள் கவரப்படுவதால் அசிட்டிக் அமில மூலக்கூறில் H, O இடையே உள்ள முனைவுப்பிணைப்பு (polar bond) அயனிப் பிணைப்பாக (ionic bond) மாறுகிறது. பிறகு நிகழ்பவைகள் படத்தில் விளக்கப்பட்டுள்ளன இதைப்பற்றிய முழுமையான தகவல்களை பொது வேதியியல் புத்தகங்களில் காணலாம்.

தகைய சேர்மங்களை கரைப்பானேற்றிகள் (solvates) என்கிறோம். கரைப்பான் நீராக இருக்குமானால் இவைகளை அயனி நீரேற்றிகள் (hydrates) என்பர். கரைப்பானேற்றிகள், நீரேற்றிகள் உண்டாவது சோதனைகள் மூலம் நன்கு நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது. சான்றாக நீர்க்கரைசல்களில் H^+ அயனி தனித்திருக்க முடியாது. ஒரு நீர் மூலக்கூறுடன் சேர்ந்து ஹைட்ரோனியம் (hydronium) அயனி என்ற நீரேற்றியாகத்தான் உள்ளது கண்டுபிடிக்கப் பட்டுள்ளது.

$$H^+ + H_2O = H_3O^+$$

படம் நான்கில் அசிட்டிக் அமில மூலக்கூறு பின்வரும் சமன்பாட்டின்படி பிரிகையடைந்து H_3O^+ அயனியைக் கொடுக்கிறது என்பது காட்டப்பட்டுள்ளது.

$$CH_3COOH + (n+1)H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + [CH_3\ COO\ nH_2O]^-$$

அமிலப் பண்புகளுக்கு உண்மையான காரணமாக அமைவது H^+ அயனி அல்ல; அதன் நீரேற்றியான ஹைட்ரோனியம் அயனி தான் H_3O^+ என்பது உணரத்தக்கது.

ஆனால் எளிமையாக இருக்கும் பொருட்டு ஹைட்ரோனியம் H_3O^+ அயனிக்குப் பதில் H^+ ஹைட்ரஜன் அயனியையே தொடர்ந்து சமன்பாடுகளில் பயன்படுத்துவோம். அதேபோல அயனிகளின் வாய்பாட்டில் எத்தனை நீர் மூலக்கூறுகள் உள்ளதை காட்டவேண்டியதில்லை. மேலும் நீரேற்றிய மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை சரியாகத் தெரிவதில்லை; இது வினையின் சூழ்நிலைக் கேற்ப மாறுதலடைகிறது.

எனவே கரைதல் என்பது முழுதும் பௌதிக மாற்றம் என்பது பொருந்தாது. அப்போது கரைப்பான், கரைபொருள் ஆகியவற்றிடையே வேதியியல் மாற்றங்களும் நிகழ்கின்றன; இதன் விளைவாக நீரேற்றிகள் அல்லது கரைப்பானேற்றிகள் உண்டாகின்றன. இக்கருத்தை முதலில் D. I. மெண்டலீப் 1887-இல் வெளியிட்டார்; கரைசல்களின் நீரேற்றி கொள்கைக்கு (hydrate theory of solutions) இதை அவர் அடிப்படையாகக் கொண்டார்.

மின்பகுளிகளை நீரில் கரைத்தால் அயனிகள் நீரேற்றம் அடைகின்றன என்ற கருத்தை I. A. கப்லுகோவ் பின்னர் தெரி

வித்தார். இக்கருதுகோள் சோதனைமூலம் நிரூபிக்கப்பட்டது. இவ்விதம் அரேனியசின் மின்பிரிகை கொள்கையும் மெண்டலீபின் நீரேற்றி கொள்கையும் ஒன்றுபட்டன.

குறையளவு மின்பகுளி பிரிகையுற்று அயனிகளாவது ஒரு மீளும் வினையாகும். மாறுபட்ட மின்னேற்றம் கொண்ட கரைப்பானேற்றம் பெற்ற அயனிகள் ஒன்றோடொன்று கவர்ச்சி கொண்டுள்ளன. அவைகள் இயக்கத்தின்போது மோதிக்கொண்டு ஒன்று சேர்ந்து கரைப்பானேற்றமுள்ள மூலக்கூறுகளாகின்றன. நீரேற்றிய நீரை விலக்கி அசிட்டிக் அமிலத்தின் மின் பிரிகையை பின்வரும் எளிதான சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

மற்ற மீளும் வினைகளைப்போல் மின்பிரிகையும் வேதிச் சமநிலையை அடைந்து நிறைதாக்க விதிக்கு உட்படுகிறது. எனவே பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\frac{[H^+]\cdot[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K$$

பொது முறையில்

$$\frac{Ca \cdot Ca}{Cm} = K \qquad (1)$$

எதிர் அயனியின் செறிவையும், நேர் அயனியின் செறிவையும் C_y என்பதும் மின் பகுளியின் பிரிகையடையாத மூலக்கூறுகளின் செறிவை C_m என்பதும் குறிப்பிடுகின்றன. அசிட்டிக் அமிலம் CH_3COOH போன்ற இரட்டை மின் பகுளியின் பிரிகையடைந்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் H^+ அல்லது CH_3COO^- அயனிகளின் எண்ணிக்கையும் சமமாயிருக்கும். எனவே பிரிகை மாறிலிக்கான மற்றொரு சமன்பாட்டை எளிதில் பெறலாம். அசிட்டிக் அமிலத்தின் செறிவு C மோல்கள்/லிட்டர் ஆகவும், பிரிகை வீதம் α ஆகவும் உள்ளபோது பிரிகையடைந்த அசிட்டிக் அமிலத்தின் செறிவு $C\alpha$ மோல்கள்/லிட்டர்

$$C_c = C_a = C\alpha$$

அசிட்டிக் அமிலத்தின் மொத்த செறிவிலிருந்து C, பிரிகையடைந்த அசிட்டிக் அமிலத்தின் ($C\alpha$) செறிவைக் கழித்தால் பிரிகையடையாத அசிட்டிக் அமிலத்தின் செறிவு கிடைக்கும்.

$$C_m = C - C\alpha = C(1-\alpha)$$

சமன்பாடு *(1)*-இல் C_c, C_a, C_m ஆகியவற்றின் மதிப்புகளைப் புகுத்தினால்

$$\frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = K$$

அல்லது

$$\frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)} = K$$

இது விளாவுதல் விதியின் (dilution law) சமன்பாடாகும். இது குறையளவு மின்பகுளியின் செறிவிற்கும் பிரிகை வீதத்திற்கும் இடையேயுள்ள விகிதத்தைக் காட்டுகிறது. மின்பகுளி மிகவும் திறன் குறைந்ததாகவும், கரைசல் செறிவு அதிகமாகவும் இருந்தால் பிரிகை வீதம் α குறைவாயிருக்கும். எனவே $1-\alpha$ பெரும்பாலும் ஒன்றுக்கு சமமாயுள்ளது. எனவே சமன்பாட்டை பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$C\alpha^2 \approx K$$

அல்லது

$$\alpha \approx \sqrt{K/C}$$

இச்சமன்பாடு பிரிகை வீதம் விளாவுதலின்போது அதிகரிக்கிறது என்பதைக் காட்டுகிறது. அதாவது செறிவு C குறையும் போது α அதிகரிக்கிறது. குறிப்பிட்ட செறிவுள்ள C மின்பகுளிக் கரைசலின் பிரிகை வீதத்தை α சோதனை மூலம் நிர்ணயித்து சமன்பாடு 2-இல் புகுத்தி பிரிகை மாறிலியின் மதிப்பை கணக்கிடலாம்.

அசிட்டிக் அமிலத்தின் அத்தகைய புள்ளி விவரங்கள் அட்டவணை 4-இல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை வீதம் செறிவுடன் அதிகரித்த போதிலும் பிரிகை மாறிலியின் மதிப்பு மாறுமல் (சோதனை பிழைக்கு உட்பட்டதாய்) உள்ளது.

சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு K செறிவைப் பொருத்து அமைவதில்லை என்ற கருத்து நிறைதாக்க விதியின் அடிப்படையாகும். இவ்விதியை சோதனை முறையால் நிரூபிக்கும் வகையில் அட்டவணையில் புள்ளி விவரங்கள் உள்ளன. குறையளவு மின் பகுளியின் பண்புகளை நிர்ணயிக்கும் பிரிகையடையாத மூலக்

கூறுகளுக்கும் அயனிகளுக்கும் இடையில் ஏற்படும் சமநிலையை சோதனையால் நிரூபிக்கவும் இது பயன்படுகிறது.

இரு காரத்துவ, பல காரத்துவ அமிலக் கரைசல்களில் பல பிரிகை படிகளுக்குரிய பல சமநிலைகள் உள்ளன. ஒவ்வொன்றிற்கும் ஒரு மாறிலி உண்டு.

அட்டவணை 4

வேறுபட்ட செறிவுகளில் அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை வீதமும் பிரிகை மாறிலியும்

செறிவு c மோல்/லிட்டர்	பிரிகை வீதம் $= \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\alpha}$	பிரிகை மாறிலி $K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$
0 2	0·00954 (0·954%)	$1{\cdot}82 \times 10^{-5}$
0·1	0·0136 (1·36%)	$1{\cdot}86 \times 10^{-5}$
0·01	0·0419 (4·19%)	$1{\cdot}83 \times 10^{-5}$
0·005	0·0585 (5·85%)	$1{\cdot}82 \times 10^{-5}$

சான்றாக ஹைட்ரஜன் சல்பைடு ஒரு அமிலம். இது இரண்டு படிகளில் பிரிகை அடைகிறது.

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{--}$$

25°-இல் எனவே சமன்பாடு

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[HS^-]}{[H_2S]} = 5{\cdot}7 \times 10^{-8}$$

$$K_2 = \frac{[H^+]\,[S^{--}]}{[HS^-]} = 1{\cdot}2 \times 10^{-15}$$

பல குறையளவு மின் பகுளிகளின் பிரிகை மாறிலிகள் பிற்சேர்க்கை மூன்றில் தரப்பட்டுள்ளன.

பின் வரும் எடுத்துக்காட்டில் காட்டியதுபோல் K-இன் மதிப்பு தெரிந்தால் குறையளவு மின் பகுளிகளுடைய கரைசல்

களின் பிரிகை வீதத்தையும் அயனிச் செறிவையும் கணக்கிடலாம்.

எடுத்துக்காட்டு 1: 0·1 N. NH_4OH கரைசலின் (25°) பிரிகை வீதத்தையும் NH_4^+, OH^- அயனிகளின் செறிவுகளேயும் கணக்கிடு.

விடை: பிற்சேர்க்கை III-இல் NH_4OH-இன் பிரிகை மாறிலி 25° வெப்பநிலேயில் $1{\cdot}79\times10^{-5}$ என்று காணப்படுகிறது. NH_4OH-இன் கிராம் சமான எடை அதன் மோலுக்குச் சமம். எனவே 0·1 N NH_4OH கரைசல் 0·1 M கரைசலாகும். K-இன் மதிப்பையும் C-இன் மதிப்பையும் சமன்பாடு (3) இல் புகுத்தினுல்

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{1{\cdot}79\times10^{-5}}{0{\cdot}1}} \approx \sqrt{1{\cdot}79\times10^{-4}} \approx 1{\cdot}34\times10^{-2} \approx 1{\cdot}34\%$$

NH_4^+, OH^- அயனிகளின் செறிவுகள் $c_c = c_a = c\alpha$ அதாவது

$[NH_4^+]=[OH^-]=0{\cdot}1\times1{\cdot}34\times10^{-2}=1{\cdot}34\times10^{-3}$ கிராம் அயனி/லிட்டர்.

எடுத்துக்காட்டு 2: 0·1 M H_2S கரைசலில் H^+ அயனி செறிவை (25°) கணக்கிடு.

விடை: H_2S முதல் படியில் பிரிகையடைந்து அதிகமாக H^+ அயனிகளேக் கொடுக்கிறது.

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

இரண்டாம் படியில் பிரிகை சிறிதளவுதான் நடைபெறுகிறது. எனவே இதை ஒதுக்கிவிடலாம். இதனுல் அதிகமாக பிழை ஏற்படாது. எனவே பின்வரும் சமன்பாட்டை பயன்படுத்தலாம்.

$$\frac{[H^+]\,[HS^-]}{H_2S} = K_1 = 5{\cdot}7\times10^{-8}$$

முன்பு கண்டதுபோல் K மதிப்பைக் கொண்டு α-ஐயும் $c\alpha$-ஐயும் கணக்கிடலாம். இது H^+ அயனிக்குச் சமம். ஆனுல் $c\alpha$-ஐ சமன்பாட்டிலிருந்து நேரடியாகக் கணக்கிடலாம்.

$$c_c = c_a = c\alpha = c\sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{Kc}$$

K, C ஆகியவற்றின் மதிப்பை இதில் புகுத்தினுல்

$$[H^+] = \sqrt{5 \cdot 7 \times 10^{-8} \times 0 \cdot 1} = \sqrt{57 \times 10^{-10}} = 7 \cdot 55 \times 10^{-5}$$

கிராம் அயனி/லிட்டர்.

12. அயனிச் சமநிலையை நகர்த்துதல்— பொது அயனி விளைவு

வேதிச் சமநிலையை நிறை தாக்கவிதியால் ஆராய்ந்தபோது வினைப்படும் பொருள்களின் செறிவை மாற்றி இரண்டிலொரு திசையில் சமநிலையை நகர்த்தலாம் என்றறிந்தோம். அதே போல் மின்பிரிகையிலும் சமநிலையை நகர்த்தலாம்.

சான்றாக அசிட்டிக் அமிலத்திற்கு ஏதாவது ஒரு அசிட்டேட்டைச் சேர்த்தால் மிகுதியான CH_3COO^- அயனிகளை சேர்க்கிறோம் என்று பொருள். இவைகள் பொது அயனிகள் (common ions) எனப்படும். (மின் பகுளியின் அயனிகளில் ஏதாவது ஒரு வகையும் இதுவும் ஒன்றே). அப்போது பின்வரும் பின்னத்தில் தொகுதி மதிப்பு அதிகரிக்கிறது.

$$\frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

பின்னத்தின் மதிப்பு பிரிகை மாறிலியைவிட ($K = 1 \cdot 86 \times 10^{-5}$) அதிகமாகிறது. மீண்டும் சமநிலையை அடைய H^+ அயனிகள் CH_3COO^- அயனிகளுடன் சேர்ந்து பிரிகையடையாத CH_3COOH மூலக்கூறுகளை கொடுக்கின்றன. பொது அயனி கொண்ட மிகு அளவு மின் பகுளியை (உதாரணமாக CH_3COONa அல்லது CH_3COOK) குறையளவு மின் பகுளியின் கரைசலுடன் (இங்கு CH_3COOH) சேர்க்கும்போது பிரிகை வீதம் பெரிதும் குறைக்கப்படுகிறது. இவ்விதம் அசிட்டிக் அமிலத்தின் கரைசலினுடைய H^+ அயனி செறிவு மிகவும் குறைக்கப்படுகிறது. எனவே அசிட்டிக் அமிலம் அதன் உப்புகளின் முன்னிலையில் மிகவும் வீரியம் குறைந்த அமிலமாக செயல்படுகிறது. சான்றாக அசிட்டிக் அமிலம் சிங்க உலோகத்துடன் மெதுவாக வினைப்படுகிறது என்று பார்த்தோம். ஆனுல் சிறிதளவு CH_3COONa-ஐ அல்லது CH_3COOK-ஐ CH_3COOH-டன் சேர்த்தால் ஹைட்ரஜன் வெளிப்படுவது பெரும்பாலும் நின்றுவிடுகிறது.

அதேபோல் NH_4OH கரைசலிலுள்ளதைவிட மிக அதிக மாக NH_4^+ அயனிகளை கொடுக்கத்தக்க அம்மோனியம் உப்பை NH_4OH-டன் சேர்த்து OH^- அயனி செறிவை குறைக்கலாம்.

இதைப் பின்வரும் சோதனையால் உறுதிப்படுத்தலாம். பொதுவாக காரங்களுடன் பினுப்தலினை சேர்த்தால் கரைசல் சிவப்பாகிறது. எனவே ஒரு சொட்டு பினுப்தலின் நிறங்காட்டியை NH_4OH கரைசலுடன் சேர்த்தால் சிவப்பாகிறது. இக் கரைசலில் ஒரு பகுதியை வைத்துக்கொண்டு மற்ெறொரு பகுதியுடன் சிறிதளவு திண்ம NH_4Cl உப்பை சேர்த்துக் குலுக்கிக் கரைத்தால் கரைசலின் செந்நிறம் மங்குகிறது. இது கரைசலில் OH^-அயனியின் செறிவு குறைந்துவிட்டதைக் காட்டுகிறது.

ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு மின் பகுளி கொண்ட கரைசலுடன் பொது அயனி கொண்ட மற்ெறொரு மின்பகுளியை சேர்த்தால் ஒரு குறிப்பிட்ட அயனியின் செறிவில் (சான்ருக OH^-) ஏற்படும் மாற்றத்தை பிரிகை மாறிலியின் சமன்பாடு கொண்டு மிக எளிதில் கணக்கிடலாம். அதைப் பின்வரும் எடுத்துக்காட்டால் அறியலாம்.

எடுத்துக்காட்டு: *0·1* NH_4OH கரைசலுடன் **1** M NH_4Cl திண்மத்தை சேர்த்தால் எந்த விகிதத்தில் OH^- அயனி செறிவு குறைக்கப்படுகிறது என்று கணக்கிடு.

விடை: முற்பகுதியில் (பகுதி II எடுத்துக்காட்டு 1) *0·1* N NH_4OH கரைசலின் OH^- அயனி செறிவு $1{\cdot}34 \times 10^{-3}$ கி. அயனி/லிட்டர் என்று கண்டோம். இப்போது NH_4OH, NH_4Cl கலவையில் அது எவ்வளவு உள்ளது என்று கணக்கிட வேண்டும். காண வேண்டிய OH^- அயனி செறிவு x என இருக்கட்டும்.

கலவையிலுள்ள NH_4^+ அயனியின் செறிவு இரண்டு அளவுகளின் கூட்டுத்தொகையாகும். அவை NH_4OH பிரிகையால் தோன்றும் x கி. அயனி/லிட்டர் -உம் NH_4Cl (இது மிகு அளவு மின் பகுளியாதலால் முழுதும் பிரிகையடைகிறது. ஒரு NH_4Cl மூலக்கூறு பிரிகையடைந்து ஒரு அம்மோனியம் அயனியைக் கொடுக்கிறது) பிரிகையால் தோன்றும் 1 கி. அயனி/லிட்டர் -உம் ஆகும். ஆகையால்,

$$[NH_4^+] = (1+x) \text{ கி. அயனிகள்/லிட்டர்}$$

பிரிகையடையாத NH_4OH மூலக்கூறுகளின் செறிவைக் கண்டுபிடிக்க ஒரு லிட்டரில் பிரிகையடைந்த மோல்களை (அதாவது x) மொத்த செறிவில் கழித்துவிடு,

எனவே $[NH_4OH] = (0 \cdot 1 - x)$ மோல்கள்/லிட்டர்

NH_4OH-இன் பிரிகை மாறிலிக்கான சமன்பாட்டில் இம் மதிப்புகளை பதிலீடு செய்தால்,

$$\frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{(1+x) \cdot x}{0 \cdot 1 - x} = 1 \cdot 79 \times 10^{-5}$$

இச்சமன்பாட்டை மாற்றியமைத்தால் ஒரு முழுமையான இரு விசைப்படி சமன்பாட்டை (quadratic equation) பெறலாம். இதை வழக்கமான முறையில் தீர்க்கலாம்.

எனினும் இக்கணக்கை எளிதாக்கலாம். 1 அல்லது 0·1 உடன் ஒப்பிடும்போது x மிகக் குறைவானதாயுள்ளது. எனவே இதை நீக்கி விடலாம். இதனால் அதிகமான பிழை* ஏற்படாது. ஆகையால் நாம் எழுதலாம்

$$\frac{1 \times x}{0 \cdot 1} = 1 \cdot 79 \times 10^{-5} \text{ அதாவது } x = 1 \cdot 79 \times 10^{-6} \text{ கிராம் அயனி/லிட்டர்.}$$

இம் முடிவை முன்பு கண்ட மதிப்புடன் $1 \cdot 34 \times 10^{-3}$ ஒப்பிட்டால் NH_4Cl-ஐ சேர்ப்பதால் கரைசலின் OH^- அயனி செறிவு பின்வரும் அளவிற்கு குறைகிறது.

$$\frac{1 \cdot 34 \times 10^{-3}}{1 \cdot 79 \times 10^{-6}} \approx 750^{**}$$

சோதனையில் கண்டபடி NH_4Cl-ஐ சேர்ப்பதால் NH_4OH-இன் காரப்பண்பு மிகவும் குறைக்கப்படுகிறது என்பது வியப்பதற்குரியதல்ல.

---

* மிகுந்த அளவோடு ஒப்பிடுகையில் மிகக் குறைந்த அளவுகளை கழித்தலிலும் கூட்டலிலும் ஒதுக்கிவிடலாம். ஆனால் பெருக்கலிலும் வகுத்தலிலும் ஒதுக்கிவிடலாகாது.

** இது சரியான கணக்கீடு அல்லவென்று 14ஆம் பகுதியில் காட்டப்படும். மிகு அளவு மின் பகுளி (NH_4Cl) கரைசலிலுள்ளதால் அயனிகளிடையே கணிசமான அளவு நிலை மின் விசை இருக்கும். இது கணக்கீட்டில் எடுத்துக் கொள்ளப்படவில்லை.

பொது அயனி கொண்ட ஒரு மின் பகுளியை சேர்த்து ஒரு குறிப்பிட்ட வகை அயனிகளின் செறிவை குறைப்பது பெரிதும் விரிவாக வழக்கத்திலுள்ள ஒன்ருகும்.

குறையளவு மின்பகுளி ஒன்றின் அயனிகளின் ஏதாவது ஒரு வகை அயனிகளின் செறிவை குறைத்தோ அல்லது அதிகரித்தோ அதன் பிரிகை சமநிலையை நகர்த்தலாம். உதாரணமாக NH_4OH-க்கு ஒரு அமிலத்தை சேர்த்து பிரிகையால் உண்டாகும் OH^- அயனிகளை பிரிகையடையாத நீர்மூலக் கூறுகளாக மாற்றினல் பின்வரும் பின்னத்தின் தொகுதி

$$\frac{[NH_4]\cdot[OH^-]}{[NH_4OH]}$$

மதிப்பு குறைகிறது. K மதிப்பைவிட பின்னத்தின் மதிப்பு குறைகிறது. NH_4OH-இன் பிரிகை அதிகரிக்கிறது. இதன் விளைவாக OH^- அயனிகள் கரைசலில் மீண்டும் தோன்றுகின்றன. பின்னத்தின் தொகுதி மீண்டும் உயருகிறது. ஆகையால் கரைசலில் பிரிகையடையாத மூலக்கூறுகள் பிரிகையின்மூலம் அயனிகளின் நட்டத்தை ஈடுசெய்கின்றன. இவை சேம ஒதுக்கிடு (reserve) போன்றுள்ளன. இதை பொதுவாக பின்வருமாறு கூறலாம். வேதிச் சமநிலையிலுள்ள பொருள்களிலிருந்து ஒன்றை வினைக் கூட்டிலிருந்து நீக்கினல் அப்பொருள் தோன்றும் வினை அப்போது தீவிரமானதாக்கப்படுகிறது.

பகுதி 2-இல் காட்டியுள்ளபடி பகுப்பாய்வு வேதியியலில் பயன்படும் வினைகளில் அயனிகள் ஈடுபடுவதனுல் இவ்வினைகளை அயனிச் சமன்பாடுகளால் குறிப்பிடுவது இசைவுள்ளதாகும். பின்வரும் சமன்பாட்டை ஆராய்க.

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

NH_4OH, H_2O ஆகியவை குறையளவு மின் பகுளிகள், அவைகள் பெரும்பாலும் பிரிகையடையாத மூலக்கூறுகளாகவே உள்ளன.

இதற்கு மாருக அளவு மின் பகுளிகளான HCl, NH_4Cl ஆகியவைகளை அயனிகளாக குறிப்பிட வேண்டும். ஆகையால் பின்வருமாறு சமன்பாட்டை நாம் எழுதலாம்.

$$NH_4OH + H^+ + Cl^- = NH_4^+ + Cl^- + H_2O$$

மேலும்

$$NH_4OH + H^+ = NH_4 + H_2O$$

அதே மாதிரி CH_3COOH-உம் NaOH-உம் வினைப்படுவதை அயனிச் சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$$

மேற்கண்டவைகளிலிருந்து அயனிச் சமன்பாட்டை எழுதும் போது கரைசலிலுள்ள எல்லா மிகு அளவு மின் பகுளிகளின் வாய்பாடுகளை அயனிகளைக் கொண்டும், குறையளவு மின் பகுளிகள், வீழ்படிவாகக்கூடிய குறைவாகக் கரையும் பொருள்கள், வாயுவாக வெளிப்படும் பொருள்களை மூலக்கூறு அளவு முறையிலும் குறிப்பிட வேண்டும் என்பது தெரிகிறது. மாற்றமடையாத அயனிகளை சமன்பாட்டில் சேர்க்க வேண்டியதில்லை.

13. மிகு அளவு மின் பகுளிகள் கரைசலில் உள்ள நிலை

குறையளவு மின் பகுளிகள் பிரிகையின் காரணமாக வேதிச் சமநிலையை எய்துகின்றன. அச்சமநிலை ஒரு குறிப்பிட்ட பிரிகை மாறிலியால் வரையறுக்கப்படுகிறது. ஆனால் மிகு அளவு மின் பகுளிகளின் பிரிகை நிறைதாக்க விதிக்கு கட்டுப்பட்டதல்ல. மிகுஅளவு மின் பகுளியின் கரைசல்கள் பலவற்றிற்கு பிரிகை வீதத்தை நிர்ணயித்து

$\frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$ = K என்ற சமன்பாட்டில் புகுத்தி K மதிப்புகளை கணக்கிடலாம். ஆனால் K-இன் மதிப்புகள் மாறுபட்டுள்ளன. அட்டவணை 5-இல் KCl கரைசல்களுக்கான புள்ளி விவரங்கள் தரப்பட்டுள்ளன. (இந்த அட்டவணையை CH_3COOH கரைசல்களுக்கான அட்டவணை 4-டன் ஒப்பிடு.)

அட்டவணை 5

18°-இல் KCl-இன் பிரிகை

செறிவு மோல்கள்/லிட்டர்	பிரிகை வீதம் α	பிரிகை மாறிலி $\frac{C\alpha^2}{1-\alpha}=K$	செறிவு மோல்கள்/லிட்டர்	பிரிகை வீதம் α	பிரிகை மாறிலி $\frac{C\alpha^2}{1-\alpha}=K$
2	0·712	3·52	0·1	0·862	0·536
1	0·756	2·34	0·01	0·942	0·152
0·5	0·788	1·46			

மற்ற மிகு அளவு மின் பகுளிகளின் பிரிகை மாறிலி செறிவுடன் இதே முறையில் மாறுதலடைகின்றன; குறையளவு மின் பகுளிகளுக்கு இருப்பதுபோல் மிகு அளவு மின் பகுளிகளுக்கு பிரிகை மாறிலி இல்லை.

மிகு அளவு மின் பகுளிகளின் கரைசல்கள் நிறைதாக்க விதிக்கு கட்டுப்பட்டு இல்லை; அரேனியசின் மின் பிரிகை கொள்கையுடன் இது மாறுபட்டுள்ளது. எனவே பல ஆண்டுகளாக இதற்கு சரியான விளக்கம் தரப்படவில்லை. P. டிபை (P. Debye), E. ஹக்கல் (E. Huckel) ஆகியவர்கள் 1923-இல் கொண்டுவந்த மிகு அளவு மின் பகுளி கொள்கை (theory of strong electrolytes) இதை தற்போது நன்கு விளக்கக்கூடியதாயுள்ளது. இக்கொள்கையை சோதனை மூலம் நிரூபிக்கப்படுவதற்கும் ஏற்றம் பெறுவதற்கும் காரணமாக இருந்தவர்கள் V. K. செமன்செங்கோ (V. K. Semenchenko), A. I. பிராடிஸ்கி (A. I. Brodsky), V. A. பிளஸ்கோவ் ஆவார்கள். இக்கொள்கையின் கணிதச் சிக்கலை தவிர்த்து இதன் பொதுவான கருத்துக்களைத் தருவோம்.

குறையளவு மின்பகுளிகளுக்கு மாறாக, மிகுஅளவு மின்பகுளிகளின் கரைசலில் முழுவதும் பிரிகை அடைந்துவிடுகின்றன என்பதுதான் இக்கொள்கையின் அடிப்படைக் கருத்து. மிகு அளவு மின் பகுளிகள் திடநிலையில் அயனிகளைக் கொண்ட படிக அணிக்கோவை (crystal lattice)யை பெற்றுள்ளன. மூலக்கூறு படிக அணிக்கோவை இல்லை. சான்றாக KCl படிகங்கள் K^+ அயனிகளையும் Cl^- அயனிகளையும் கொண்டுள்ளது. எனவே இதை நீரில் கரைத்தால் K^+, Cl^- அயனிகள்தான் இருக்கும். KCl மூலக்கூறுகள் கரைசலில் இருக்காது. இவ்விதம் இருந்த போதிலும் மின் கடத்துத் திறன், சவ்வூடு பரவுதல் அழுத்தம், உறைநிலை தாழ்வு, கொதிநிலை உயர்வு ஆகியவைகளை நிர்ணயித்தால் மிகு அளவு மின் பகுளிகள் முழுமையாக பிரிகை அடைவதில்லை என்பது மேலீடாக தெரிகிறது. இது ஏன் இப்படி உள்ளது? இக்கொள்கை இதற்கு விடை அளிக்கிறது.

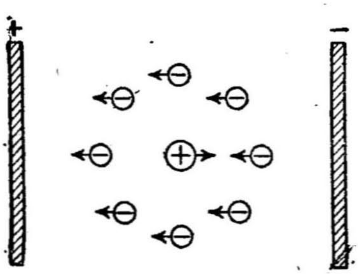
ஒரு மின் பகுளியின் பிரிகை வீதம் அதன் கரைசலினுடைய சமான எடை கடத்துத் திறனைக்கொண்டு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. எனினும் சமான எடை கடத்துத்திறன் பிரிகை வீதத்தை மட்டும் பொருத்ததல்ல, அயனிகளின் வேகமும் இதற்குக் காரணமாயுள்ளது. அயனிகளின் வேகம் அதிகமாயிருந்தால் ஒத்த சூழ்நிலையில் குறிப்பிட்ட அளவு அயனிகளால் எடுத்துச் செல்லப்படும் மின்சாரமும் அதிகமாயிருக்கும். அரேனியஸின் மின்னாற்

பிரிகை கொள்கையில் அயனிகளின் வேகம் மாறிலியாயுள்ளது, கரைசலின் செறிவுடன் இது மாறுவதில்லை என்றெண்ணிக் கொண்டோம். கரைசலை விளாவும்போது சமான எடை கடத்துத்திறன் மாறுவதற்குக் காரணம் மின் பகுளியின் பிரிகை வீதம் மாறுவதுதான் என்று அரேனியசின் கொள்கை காரணம் காட்டிற்று (பகுதி 10-ஐ பார்க்க).

மிகு அளவு மின் பகுளிகளின் கரைசல்களின் அயனிகளின் வேகம் செறிவால் மாறுவது இல்லை என்பது ஏற்கக்கூடியதாக இல்லை. மிகு அளவு மின் பகுளி பிரிகையடைந்தால் மிக அதிகமாக அயனிகள் உண்டாகின்றன. (செறிவு மிகுந்த கரைசலில் அயனிகள் அதிகமாயிருக்கும்) இந்த அயனிகள் ஒன்றோடொன்று நெருங்கி இருக்கும். அப்போது அவைகளிடையே நிலைமின் கவர்ச்சியும், விலகலும் நிச்சயம் செயல்படும்; இவ்விசைகள் அயனிகளின் வேகத்தைக் குறைக்கின்றன. அயனிகள் நெருக்கமாகவும் கரைசலின் செறிவு அதிகமாகவும் இருந்தால் இவ்விளைவும் அதிகமாயிருக்கும்.

அயனிகளிடைப்பட்ட இவ்விசைகளால் ஒவ்வொரு அயனியும் அயனி மண்டலத்தால் (ionic atmosphere) சூழப்பட்டுள்ளது. நடுவில் உள்ள அயனியோடு மின்னேற்றத்தால் மாறுபட்ட அயனிகள் அதை சுற்றி கோள வடிவில் உள்ளன.

வெளிப்புற நிலைமின் விசை கரைசலில் செயல்படாதபோதும் ஊடுருவுதல் (diffusion) வேதிவினைகள் போன்றவை நிகழாதபோது இந்த அயனி மண்டலம் முழு சமச் சீருள்ளதாயுள்ளது (symmetrical). எனவே நடுவேயுள்ள அயனியுடன் கொண்டுள்ள கவர்ச்சி விசை சமன் செய்யப்படுகிறது. மாறாக இக்கரைசலில் இரு மின் முனைகளை வைத்து மின்சாரத்தைச் செலுத்தினால் அயனியும் அதைச் சூழ்ந்துள்ள அயனி மண்டலமும் எதிர்த்திசையில் நகர்வதால் சமச்சீர் தன்மை தொடர்ந்து பாதிக்கப்படுகிறது. (படம் 5) அயனியால் விட்டுச் செல்லப்படும் அயனி மண்டலம் அயனியைப் பின்னோக்கி இழுத்து அதன்



படம் 5: மின்னாற்பகுப்பில் அயனியும் அயனி மண்டலமும் நகர்தல்.

இயக்கத்தைக் குறைக்கிறது. எல்லா அயனிகளும் தங்களுக்குரிய மின் முனைகள் நோக்கிச் செல்லும்போது இவ்விதம் நிலைமின் தன்மையில் வேகத் தளர்ச்சி அடைகின்றன. ஒரு அயனி அதன் அயனி மண்டலத்திலிருந்து வெளியேறியவுடன் மற்ற அயனிகள் கவர்ச்சியின் காரணமாக அதைச் சூழ்கின்றன. அதாவது மற்றொரு புதிய அயனி மண்டலத்தால் சூழப்படுகிறது. கரைசலில் அயனிகளின் செறிவு (மின்னேற்றமும்) அதிகமாயிருந்தால் அயனி அடர்வு மிகுந்ததாகவும் அயனிகளின் வேகம் மிகுதியாக குறைக்கப்பட்டும் இருக்கும்.

மிகு அளவு மின் பகுளிகளின் கரைசல்களை விளாவும்போது சமான எடை கடத்துத்திறன் அதிகரிப்பதற்குக் காரணம் மின் பகுளிகளின் பிரிகை வீதம் அதிகரிப்பது அல்ல. அயனி மண்டலம் மெல்லியதாவதாலும் அயனிக்ளிடைப்பட்ட விசை குறைவதாலும் அயனிகளின் வேகம் அதிகரிப்பதால்தான் சமான எடை கடத்துத் திறன் அதிகரிக்கிறது.

மிகு அளவு மின் பகுளிகளின் கரைசல்களின் $\frac{\lambda}{\lambda_\alpha}$ விகிதம் உண்மையில் அயனியாக்கல் அளவை (ionisation) காட்டுவதில்லை (100% அயனியாக்கல் என்று கருதப்படுகிறது). அயனிகள் மின் சாரத்தை ஏற்றுச் செல்லும் தன்மை அயனிகளிடைப்பட்ட விசையால் பாதிக்கப்படும் அளவை காட்டுகிறது. மிகு அளவு மின் பகுளியின் கரைசலைக்கொண்டு நிர்ணயிக்கப்படும் கடத்துத் திறன் உண்மையில் பிரிகை வீதத்தை காட்டுவதில்லை. மேலோட்டமாகத்தான் பிரிகை வீதத்தைக் காட்டுகிறது. அயனிகளிடைப்பட்ட விசையால் அயனிகளின் வேகம் குறைவதால் மின் பகுளியின் எல்லா மூலக்கூறுகளும் பிரிகையடையாமல் ஒரு பகுதிதான் பிரிகையடைந்ததுபோல் அவைகள் மின்னேற்றத்தை ஏற்றுச் செல்லுகிறது என்பதைத்தான் α காட்டுகிறது. இதுவே α-ஐ நிர்ணயிக்கும் மற்ற முறைகளுக்கும் பொருந்தும். மீண்டும் α உண்மையான பிரிகை வீதத்தைக் கொடுப்பதில்லை, மேலோட்டமான பிரிகை வீதத்தைத்தான் காட்டுகிறது.

மிகு அளவு மின் பகுளிகள் 100% பிரிகை அடைகின்றன என்றெண்ணுவது சரியல்ல என்று பின்னர் நிகழ்த்தப்பட்ட ஆராய்ச்சிகள் காட்டின. மிகு அளவு மின் பகுளிகளின் கரைசல்களிலும் பிரிகையடையாத சில மூலக்கூறுகள் இருக்கும் என்று தெரியவருகிறது. ஆனால் அவைகள் மிகக் குறைவாயிருக்கும்

(அரேனியஸ் கொள்கையால் கருதப்பட்டதைவிட மிகக் குறைவாயுள்ளது). அவை கரைசலின் பண்புகளை அவ்வளவாக பாதிப்பதில்லை. எனவே ஆய்வை எளிதாக்க மிகு அளவு மின் பகுளிகள் 100 %பிரிகை அடைகின்றன என்றெண்ணிக் கொள்ளலாம்.

14. வினைத்திறன்—வினைத்திறன் குணகம்

அயனி இடைப்பட்ட விசைகள் கரைசல்களின் கடத்துத் திறனைக் குறைப்பது மட்டுமல்லாமல் சவ்வூடு பரவுதல் அழுத்தம், உறைநிலை, கொதிநிலை, வேதிவினைகளில் அயனிகள் ஈடுபடும் திறமை ஆகியவற்றிலும் மாற்றத்தை ஏற்படுத்துகின்றன.

இத்திறமையை அளப்பதற்கு வினைத்திறன் (activity) என்பதைப் பயன்படுத்துகிறோம். அயனியின் வினைத்திறன் என்பது வினைகளில் அதனுடைய செய்வினைவுடைய (effective) அல்லது மேலோட்டமான செறிவைக் குறிக்கும். சான்றாக 0·1 M HCl கரைசலில் H^+, Cl^- அயனிகளின் வினைத்திறன் 0·0814 என்றால் இந்த அயனிகள் வினைகளில் ஈடுபடும்போது இவைகளின் செறிவு 0·1 கி. அயனி லிட்டர்* போலல்லாது 0·0814 போன்றுள்ளது. முழுப் பிரிகையால் (மிகு அளவு மின் பகுளியாயிருந்தால்) தோன்றும் அயனியின் உண்மையான செறிவிற்கும் வினைத்திறனுக்கும் இடையேயுள்ள விகிதத்தைத்தான் வினைத்திறன் குணகம் (activity coefficient) (f) என்கிறோம். இங்கு

$$f = \frac{0 \cdot 0814}{0 \cdot 1} = 0 \cdot 814$$

பொதுவாக வினைத்திறனை a என்ற குறியீட்டாலும் அயனியின் செறிவை c என்ற குறியீட்டாலும் குறிப்பிடுகிறோம்.

$$f = \frac{a}{c}$$

இந்த சமன்பாட்டிலிருந்து $a = fc$.

ஒரு அயனியின் செறிவை அதன் வினைத்திறன் குணகத்தால் பெருக்கினால் கிடைக்கும் பெருக்கல் தொகையே அதன் வினைத் திறனாகும்.

---

* $a = \sqrt{a_c \cdot a_a}$ என்ற சமன்பாட்டால் தரப்படும் இரண்டு அயனிகளினுடைய சராசரி மதிப்புதான் வினைத்திறனாகும். இங்கு a_c, a_a ஆகியவை எதிர் அயனி, நேர் அயனி ஆகியவைகளின் வினைத்திறனைக் குறிக்கின்றன.

$$\log f = -0{\cdot}5z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$$

இங்கு z அயனி மின்னேற்ற எண்ணேயும் μ அயனித் திறனை யும் (கரைசல்) காட்டுகின்றன (கீழே காண்க).

மிகு அளவு மின் பகுளிகளின் நீர்த்த கரைகளுக்கு அறிமுறை யாக கணக்கிடப்படும் மதிப்பும் சோதனைகளால் நிர்ணயிக்கப் பட்ட மதிப்பும் நன்கு ஒத்துள்ளன. இது இக்கொள்கையின் வெற்றியை குறிக்கிறது.

குறையளவு மின் பகுளிகளின் நீர்த்த கரைசல்களுக்கு $f=1$, $a=c$ என்று முன்பு கண்டோம். ஆனுல் மிகு அளவு மின் பகுளிகளுக்கு அயனிகளின் வினைத்திறனும் செறிவும் பெரிதும் மாறுபட்டுள்ளன. எனவே நிறைதாக்க விதியின் வழக்க மான சமன்பாடு பொருந்தவில்லை. குறையளவு மின் பகுளிக் கரைசலில்* மிகு அளவு மின்பகுளி (வெளிப்புற) கலந்திருந் தாலும் பொருந்துவதில்லை.

வினைத்திறன் குணகம் கொடுக்கப்பட்ட மின் பகுளியின் செறிவை மட்டும் பொருத்ததல்ல, கரைசலிலுள்ள எல்லா மின் பகுளிகளின் செறிவுகளேயும் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். அயனிகளிடைப்பட்ட விசைகளால் ஏற்படும் மாற் றம்பற்றி இதுவரை கூறப்பட்டதிலிருந்து இது தெரிகிறது. வினைத்திறன் குணகம் கரைசலின் அயனித்திறனுடன் குறை கிறது. அயனித்திறன் கரைசலிலுள்ள எல்லா அயனிகளின் செறிவுகளேயும் மின்னேற்ற எண்களேயும் பொறுத்துள்ளது.

ஒரு கரைசலின் அயனித்திறன் μ கரைசலிலுள்ள மின்புலத் தின் வலிமையைக் காட்டுகிறது. அதைப் பின்வரும் சமன்பாட் டால் குறிப்பிடலாம்:

$$\mu = \tfrac{1}{2}\left(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \ldots\ldots + c_n z_n^2\right)$$

---

* பகுதி 12-இல் கொடுக்கப்பட்டுள்ள எடுத்துக்காட்டுபோல் பொது அயனி கொண்ட மிகு அளவு மின் பகுளியின் முன்னிலையில் ஒரு குறையளவு மின் பகுளியின் அயனிச் செறிவை கணக்கிடுவதில் வினைத்திறனை பயன்படுத் தாமல் செறிவை பயன்படுத்திஞல் சரியான முடிவை பெற இயலாது. இது போன்றவற்றிற்கு மிகச் சரியான கணக்கீடு முறை இப்பகுதியின் கடைசியில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

இங்கு $c_1, c_2 \ldots\ldots c_n$ அயனிகளின் மோலார் செறிவுகளையும் z_1, z_2, z_n அயனிகளின் மின்னேற்ற எண்களையும் குறிக்கின்றன.

0·1 M HCl-ம் *0·2* M $CaCl_2$-ம் கொண்ட கரைசலின் அயனிக்கிறன் $\mu = \frac{1}{2}(0{\cdot}1 + 0{\cdot}2 \times 2^2 + 0{\cdot}5) = 0{\cdot}7$

முன்பு குறிப்பிட்டதுபோல் மிகு அளவு மின் பகுளிகள் முழுதும் பிரிகையடைகின்றன என்ற எண்ணத்தின் அடிப்படையில் தான் அவைகளின் செறிவுகள் கணக்கிடப்படுகின்றன. மிகு அளவு மின் பகுளிக் கொள்கைப்படி ஒரு அயனியின் வினைப்படும் திறனில் அயனி இடைப்பட்ட விசையால் ஏற்படுத்தப்படும் மாற்றத்தின் அளவைத்தான் வினைத்திறன் குணகம் காட்டுகிறது. $f < 1$ இருந்தால் அயனியின் இயக்கம் குறைக்கப்படுகிறது. அப்போது $a < c$. அதாவது அச் செறிவில் அயனிகள் (c கி. அயனிகள்/லிட்டர்) அவைகளின் உண்மையான செறிவை விட குறைவான செறிவை கொண்டுள்ளவைபோல செயல்படுகின்றன. $f = 1$-ஆக இருந்தால் $a = c$ கரைசலில் உள்ள அயனிகளின் செறிவிற்கு ஒப்ப அயனிகள் செயல்படுகின்றன. மிகு அளவு மின் பகுளிகளில் இந்நிலை மிகக் குறைவான செறிவுள்ள கரைசல்களில்தான் எய்தப்படுகிறது. சுமார் செறிவு 0·0001 M இருக்கவேண்டும். அப்போது அயனிகளிடைப்பட்ட தூரம் அதிகமாகிறது, அயனிகளிடைப்பட்ட விசை செயல்முறையாக பார்க்கப்போனால் விளைவு ஏதும் ஏற்படுத்தமுடியாத அளவு குறைவாகிறது. மிகவும் செறிவு குறைந்த குறையளவு மின் பகுளிகளின் கரைசல்களிலும் மிகக் குறைந்த வீதத்தில்தான் மூலக்கூறுகள் அயனிகளாகின்றன. எனவே இக்கரைசல்களிலும் அயனிகளிடைப்பட்ட விசையை ஒதுக்கிவிடலாம். அத்தகைய கரைசல்களுக்கு $f = 1$, $a = c$ என்று கொள்ளலாம்.

வினைத்திறன் கொள்கைப்படி நிறைதாக்க விதி சமன்பாட்டில் அயனிகளின் செறிவுகளுக்குப்பதில் வினைத்திறன்களைப் புகுத்த வேண்டும். நிறைதாக்க விதியின் வழக்கமான சமன்பாட்டை பயன்படுத்த இயலாத இடங்களில்தான் வினைத்திறன் குணகம் முன்பெல்லாம் அனுபவரீதியாக புகுத்தப்பட்டது. அப்போது அதன் இயல்பு தெளிவாக்கப்படவில்லை. ஆனால் பின்னர் மிகு அளவு மின் பகுளிகளின் கொள்கையால் இது கணக்கிடப்பட்டது. இக்கணக்கீடு மிகவும் சிக்கலானதாகும். ஏனென்றால் f-ஐ கணக்கிடப் பயன்படும் சமன்பாட்டில் மூன்று மாறிலிகள் உள்ளன. போதுமான அளவு விளாவிய கரைசல்களுக்கு

(μ மதிப்பு 0·1-க்கு மேற்படாமலிருந்தால்) இச்சமன்பாடு எளிமையாயுள்ளது.*

இங்கு 0·1 H^+ செறிவையும் 0·2 Ca^{++} செறிவையும் 0·5 Cl^- செறிவையும் காட்டுகின்றன. மின்னேற்ற எண் (இணைதிறன்) H^+க்கும் Cl^-க்கும் 1 Ca^{++}க்கு 2 ஆகும்.

மிகுதியாக விளாவிய சம அயனித்திறன் கொண்ட கரைசல்களில் ஒத்த மின்னேற்ற எண் கொண்ட அயனிகளுக்கு ஏறத்தாழ ஒத்த வினைத்திறன் குணகம் உள்ளது என்பதை சோதனைகள் காட்டுகின்றன. அட்டவணை 6-இல் கொடுக்கப்பட்டுள்ள வினைத்திறன் குணகங்கள் துல்லியமானவை; இவைகளை சோதனைகளுக்குப் பயன்படுத்தலாம்.

அட்டவணை 6

வினைத்திறன் குணகங்கள்

அயனித் திறன் μ	வினைத் திறன் குணகங்கள் f			
	ஓரிணைத் திறன் அயனிகள்	ஈரிணைத் திறன் அயனிகள்	மூவிணைத் திறன் அயனிகள்	நான்கிணைத் திறன் அயனிகள்
0·001	0·96	0·86	0·73	0·56
0·005	0·92	0·72	0·51	0·30
0·01	0·90	0·63	0·39	0·19
0·05	0·81	0·44	0·15	0·04
0·1	0·78	0·33	0·08	0·01

பகுப்பாய்வில் பயன்படும் கரைசல்கள் பல உப்புக்களை மிகுந்த செறிவில் கொண்டுள்ளன. அச்செறிவுகள் மிகச் சரியாகத் தெரியாது. எனவே பல கணக்கீடுகளில் வினைத்திறன்

* μ மதிப்பு 0·005 வரை உள்ளபோது $1 + \sqrt{\mu}$ ஒன்றுக்கு மிக நெருங்கியுள்ளது. சமன்பாடு மிகவும் எளிமையானதாகிறது

$$\log f = -0{\cdot}5z^2 \sqrt{\mu}$$

குணகங்களைப் பயன்படுத்த இயலாது. எனவே ஒன்றிரண்டு எடுத்துக்காட்டுகளில் மட்டும் இதைப் பயன்படுத்துவோம், மற்றவைகளில் வினைத்திறனுக்குப் பதில் செறிவையே (மிகு அளவு மின் பகுளிகள் கரைசலில் முழுதும் பிரிகையடைகின்றன என்ற கருத்தின் அடிப்படையில் கணக்கிடப்பட்டுள்ளது) பயன்படுத்தலாம். இவ்விதம் எளிமைப்படுத்துவது ஏற்றுக்கொள்ளத்தக்கதே. பகுப்பாய்வு நிகழ்த்தப்படும் சூழ்நிலையில் கணக்கீட்டின் பொதுவான குறிக்கோள் சில கொள்கை அடிப்படைகளை எடுத்துக்காட்டுவது தானாகும். மிகுந்த துல்லியமான கணக்கீடு தேவையில்லை. எளிதாக்கப்பட்ட கணக்கீட்டின் முடிவுகளும் சோதனை மூலம் கிடைக்கும் முடிவுகளும் பண்பறி ரீதியில் ஒத்துள்ளன. அப்படி ஒத்திருக்கவில்லையென்றால் அங்கு இது குறிப்பிடப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு: வினைத்திறன் குணகங்களை பயன்படுத்தும் கணக்கீடுகளை விளக்க *0·1* மோல் CH_3COOH-ம் *0·05* மோல் CH_3COONa-ம் கொண்ட கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனிகளின் (aH^+) வினைத்திறனை கணக்கிடுவோம்.

அசிட்டிக் அமிலத்தின் வழக்கமான பிரிகைமாறிலி சமன்பாடு

$$\frac{[H^+]\cdot[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K$$

ஆனால் மிகு அளவு மின்பகுளி அசிட்டிக் அமிலத்துடன் கரைசலில் இருப்பதால் இச்சமன்பாடு சரியான முடிவைக் கொடுக்காது. ஏனென்றால் கரைசலின் அயனித் திறனுக்கேற்ப K மதிப்பு மாறும். சரியான முடிவுகளைப் பெற செறிவுகளுக்குப் பதில் நாம் வினைத்திறன்களை பயன்படுத்த வேண்டும்.

$$K_a = \frac{{}^aH^+ \cdot {}^aCH_3COO^-}{{}^aCH_3COOH}$$

இதில் K_a என்பது அசிட்டிக் அமிலத்தின் வெப்ப இயக்கவியல் பிரிகை மாறிலி (thermodynamic dissociation constant) இதன் மதிப்பு $1{\cdot}75\times10^{-5}$ (25°-இல்) சாதாரண பிரிகை மாறிலிக்கு K (செறிவுகளைக் கொண்ட) மாறாக இது (K_a) மின்பகுளிகளின் முன்பும் மாறாமலுள்ளது.

சமன்பாடு *1*-ஐ ${}^aH^+$-க்காக தீர்த்தால்

$${}^aH^+ = K_a\frac{{}^aCH_3COOH}{{}^aCH_3COO^-} = K_a\frac{[CH_3COOH]\cdot f}{[CH_3COO^-]\cdot f}$$

பிரிகையடையாத CH_3COOH மூலக்கூறுகளின் வினைத்திறன் குணகம் (f) ஒன்று எனக் கொள்வோம். அதன் செறிவும் கரைசலிலுள்ள மொத்த அசிட்டிக் அமிலத்தின் செறிவும் 0·1M சமம். அசிட்டிக் அமிலம் மிகக் குறைவான CH_3COO^- அயனிகளைக் கொடுப்பதால் CH_3COO^- நேர் அயனிகளின் செறிவு சோடியம் அசிட்டேட் உப்பின் செறிவுக்குச் சமம். இந்த நேர் அயனிகளின் வினைத்திறன் குணகத்தை (f_1) அறிய கரைசலின் அயனித்திறனை μ கணக்கிட வேண்டும். இக்கணக்கீட்டில் CH_3COOH-இன் பிரிகையால் தோன்றும் CH_3COO^-, Na^+ அயனிகளின் செறிவைத்தான் கணக்கிலெடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். இச்செறிவுகள் உப்பின் மொத்தச் செறிவிற்கு 0·5 கி. அயனி/லிட்டர் சமமாகும்.

$$\mu = \tfrac{1}{2}(0{\cdot}05 \times 1^2 + 0{\cdot}05 \times 1^2) = 0{\cdot}05$$

இந்த அயனித் திறனுக்கு ஓரிணைத்திறன் கொண்ட அயனிகளின் வினைத்திறன் குணகம் 0·81 என்பதை அட்டவணை 6 காட்டுகிறது. ஆகையால்

$$a_{H^+} = 1{\cdot}75 \times 10^{-5} \times \frac{0{\cdot}1}{0{\cdot}05 \times 0{\cdot}81} = 4{\cdot}6 \times 10^{-5} \text{ கிராம்}$$

அயனி/லிட்டர்.

எனவே ஹைட்ரஜன் அயனிகள் ஈடுபடக்கூடிய வினைகளில் இக்கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனி செறிவு $4{\cdot}6 \times 10^{-5}$ கி. அயனி/லிட்டர் உள்ளதுபோல் செயல்படுகிறது. இதன் உண்மையான செறிவு இதைவிட அதிகமாயுள்ளது; அதை பின்வரும் சமன்பாட்டினால் எளிதில் கணக்கிடலாம்.

$$a_{H^+} = [H^+] \cdot f$$

கரைசலின் அயனித் திறன் 0·05-ஆக உள்ளதால் மற்ற ஓரிணை திறன் அயனிகளுக்குள்ளதைப்போல் H^+ அயனியின் f, 0·81. ஆகையால்

$$4{\cdot}6 \times 10^{-5} = [H^+] \times 0{\cdot}81$$

எனவே

$$[H^+] = \frac{4{\cdot}6 \times 10^{-5}}{0{\cdot}81} = 5{\cdot}3 \times 10^{-5} \text{ கிராம் அயனி/லிட்டர்.}$$

15. நீரின் பிரிகை. ஹைட்ரஜன் அயனி அடுக்கு (pH)

பகுப்பாய்வு வேதியியலில் பயன்படும் வினைகள் பெரும்பாலும் நீர்க்கரைசல்களில் நடைபெறுகின்றன. நீர் ஒரு குறை

யளவு மின்பகுளி. இது மிகமிகக் குறைவாக அயனிகளாகின்றன. அது பின்வருமாறு உள்ளது.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

மின்பகுளி ஏதும் கரைந்தில்லாத மிகத் தூய்மையான நீர் கூட கடத்துத் திறனை பெற்றுள்ளது. இது மிகக் குறைவாயிருந்தாலும் அளக்கக் கூடியதாக உள்ளது. இது நீர் பிரிகையடைவதைக் காட்டுகிறது.

நீரின் பிரிகை வீதத்தை அதன் கடத்துத் திறனிலிருந்து கணக்கிடலாம். இது மிகக் குறைவாயுள்ளது. உதாரணமாக அறை வெப்ப நிலையில் (22°) ஒரு லிட்டர் நீரில் $\frac{1}{10,000,000}$ மோல் அல்லது 1×10^{-7} மோல் நீர் பிரிகை அடைந்துள்ளது. ஒரு நீர் மூலக்கூறு பிரிகையின்போது ஒரு H^+-ம் ஒரு OH^- அயனியையும் கொடுப்பதால் தூய்மையான நீரில் இந்த அயனிகளின் செறிவுகள் சமமாயிருக்கும்.

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ கி. அயனி/லிட்டர் (22°-இல்)}$$

மற்ற குறையளவு மின்பகுளிகளுக்கு இருப்பதுபோல் நீர் மூலக்கூறுகள் அயனிகளாவதையும் பிரிகை மாறிலியால்* வரையறுக்கலாம். இது பின்வரும் சமன்பாட்டால் தரப்படுகிறது.

$$\frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = K = 1 \cdot 8 \times 10^{-16}$$

இச்சமன்பாட்டை எளிமையானதாகவும் வசதியானதாகவும் மாற்றி எழுதலாம். இதற்கு $[H_2O]$-ஐ வலதுபக்கம் எடுத்துச்செல்;

$$[H^+]\,[OH^-] = K.\,[H_2O]$$

---

* நீரின் பிரிகை மாறிலி எண் மதிப்பை பின் வருமாறு கணக்கிடலாம்; முன்பு சொன்னதுபோல் நீரில் H^+, OH^- அயனிகளின் செறிவுகள் இரண்டும் 22°-இல் 1×10^{-7} கி. அயனி/லிட்டர். அவ்வெப்ப நிலையில் ஒரு லிட்டர் நீர் 997·8 கி. எடையுள்ளது. அதன் மூலக்கூறு எடை 18·02. ஆகையால் 1 லிட்டர் நீர்

$$[H_2O] = \frac{997 \cdot 8}{18 \cdot 02} = 55 \cdot 37 \text{ மோல்கள் நீரை கொண்டுள்ளது.}$$

எனவே,

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = \frac{1 \times 10^{-7} \times 1 \times 10^{-7}}{55 \cdot 37} = 1.8 \times 10^{-16}$$

நீர் பெரும்பாலும் பிரிகையடையாத மூலக்கூறுகளாகவே உள்ளன. பிரிகை வீதத்தில் ஏற்படும் மாற்றத்தினால் நீர்மூலக் கூறுகளின் செறிவில் மாற்றம் அவ்வளவாக ஏற்படாது. எனவே மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் $[H_2O]$ மாறிலியாக உள்ளது என் றெண்ணலாம். அதே சமயத்தில் K ஒரு மாறிலி. ஆகவே சமன்பாட்டின் வலது பக்கம் மாறிலி, எனவே $[H^+] \cdot [OH^-]$ பெருக்கல் தொகையும் மாறிலியாகிறது. இம்மாறிலி நீரின் அயனிப் பெருக்கம் எனப்படும். இதை K_{H_2O} என்ற குறியீட்டால் குறிப்பிடுகிறோம். ஆகையால்,

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}$$

22°-இல் தூய்மையான நீரில்

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$$

ஆகவே அவ்வெப்ப நிலையில்

$$K_{H_2O} = 1 \times 10^{-7} \times 1 \times 10^{-7} = 1 \times 10^{-14}$$

வெப்ப நிலையுடன் K_{H_2O} அதிகரிக்கிறது என்பதை அட்டவணை 7 காட்டுகிறது. $[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}$ என்ற சமன்பாடு பின்வரும் பொருளை உடையது. H^+, OH^- அயனிகளின் செறிவுகள் எப்படி மாறினாலும் எந்த நீர்க்கரைசலிலும் இந்த அயனிகளின் பெருக்கல் தொகை அறை வெப்ப நிலையில் தோராயமாக 1×10^{-14} என்ற மாறாத மதிப்பை பெற்றுள்ளது.*

அட்டவணை 7.

வேறுபட்ட வெப்பநிலைகளில் நீரின் அயனிப்பெருக்கம் K_{H_2O}.

வெப்ப நிலை °C	K_{H_2O}	$[H^+] = [OH^-]$	வெப்ப நிலை °C	K_{H_2O}	$[H^+] = [OH^-]$
0	$0{\cdot}13 \times 10^{-14}$	$0{\cdot}36 \times 10^{-7}$	40	$3{\cdot}8 \times 10^{-14}$	$1{\cdot}95 \times 10^{-7}$
10	$0{\cdot}36 \times 10^{-14}$	$0{\cdot}59 \times 10^{-7}$	50	$5{\cdot}6 \times 10^{-14}$	$2{\cdot}4 \times 10^{-7}$
20	$0{\cdot}86 \times 10^{-14}$	$0{\cdot}93 \times 10^{-7}$	60	$12{\cdot}6 \times 10^{-14}$	$3{\cdot}5 \times 10^{-7}$
22	$1{\cdot}00 \times 10^{-14}$	$1{\cdot}00 \times 10^{-7}$	80	34×10^{-14}	$5{\cdot}8 \times 10^{-7}$
30	$1{\cdot}89 \times 10^{-14}$	$1{\cdot}37 \times 10^{-7}$	100	74×10^{-14}	$8{\cdot}6 \times 10^{-7}$

* மிகச் சரியாக சொல்லவேண்டுமானால் H^+, OH அயனிகளின் செறிவுகளைவிட அவைகளின் வினைத்திறன்களின் பெருக்கல் தொகைதான் மாறிலி

முன்பு கூறியதுபோல்

$$[H^+]=[OH^-]=1\times10^{-7}\ (22^{\circ}\text{-இல்})$$

எந்த நடுநிலைக் கரைசலிலும் இந்த அயனிகளின் செறிவுகள் இதுதான்.

தூய்மையான நீருடன் ஒரு அமிலத்தை சேர்த்தால் H^+ அயனி செறிவு 1×10^{-7}-க்கு அதிகமாகி விடுகிறது. OH^- அயனி செறிவு தோராயமாக அதே விகிதத்தில் குறைந்து விடுகிறது. OH^- அயனி செறிவு 1×10^{-7}-க்கு குறைவாயிருக்கும்.

எனவே அமிலக் கரைசலில்

$[H^+]>1\times10^{-7}$; $[OH^-]<1\times10^{-7}$ மேலும் $[H^+]>[OH^-]$

அதேபோல் காரக் கரைசலில்

$[OH^-]>1\times10^{-7}$; $[H^+]<1\times10^{-7}$ மேலும் $[H^+]<[OH^-]$

எவ்வினையானாலும் நீர்க்கரைசல்கள் எல்லாவற்றிலும் H^+, OH^- அயனிகள் உள்ளன. சமன்பாட்டில் $[H^+]\cdot[OH^-]=K_{H_2O}$ காட்டியபடி அவைகளின் செறிவுகள் ஒன்றிற்கொன்று எதிர் விகிதத்திலுள்ளன. எனவே எக்கரைசலின் வினையையும் அதன் H^+ அயனி செறிவு கொண்டு அளவு சார்ந்த முறையில் வரையறுக்கலாம். H^+ அயனி செறிவிற்குப் பதில் அதன் எதிர் மடக்கையை (negative logarithm) பயன்படுத்தலாம். இதை H^+ அயனி அடுக்கு (hydrogen ion exponent) அல்லது pH என்கிறோம்.

*ஆகையால் $pH = -\log[H^+]$

உதாரணமாக $[H^+] = 1\times10^{-4}$ கி. அயனி/லிட்டர் உள்ள போது $pH = -(-4)=4$

யாக இருக்கும். நீர் மூலக்கூறுகள் மிகக் குறைவாக பிரிகை அடைவதால் தூய்மையான நீரில் இவைகளின் வினைத்திறனும் செறிவும் (f=1) சமமாயிருக்கும். இருப்பினும் அயலான மின்பகுளி கரைசலில் இருப்பின் H^+, OH^- அயனிகளின் செறிவுகளும் வினைதிறன்களும் பெரிதும் மாறுபடுகின்றன. முன்பு சொல்லப்பட்ட காரணங்கள் (பகுதி 14) இருப்பினும் மேற்கண்ட சமன்பாடு கொண்டு கணக்கிடப்பட்ட நீரின் அயனிப்பெருக்கத்தின் தோராயமான மதிப்பை நாம் பயன்படுத்துவோம். ஏனென்றால் அதுவே நம் அலுவல்களுக்கு போதுமானதாயுள்ளது.

* H^+ அயனியின் வினைத்திறனின் எதிர்மடக்கையை pH என்பது மிகச் சரியான இலக்கணமாகும். $pH = -\log a_{H^+}$

அதேபோல் $[H^+] = 5 \times 10^{-10}$ கி. அயனி/லிட்டர் இருந்தால் $pH = -\log 5 \times 10^{-10} = -(0.70-10) = 9.30$*

முதல் கரைசலின் (pH = 4) ஹைட்ரஜன் அயனி செறிவு $[H^+]$ 1×10^{-7} கி. அயனி/லிட்டர் -ஐ விட அதிகமாயுள்ளதால் அது அமில வினையாகும். மாறாக இரண்டாம் கரைசலின் $[H^+]$ 1×10^{-7} கி. அயனி/லிட்டர் -ஐ விட குறைவாயுள்ளதால் இதன் வினை (pH = 9.30) காரத் தன்மையது ஆகும்.

ஆகையால் அமிலக் கரைசல்களில் pH < 7, காரக் கரைசல்களில் pH > 7, நடுநிலைக் கரைசல்களில் pH = 7. கரைசலின் pH குறையும்போது கரைசலின் அமிலத்தன்மை அதிகரிக்கிறது. கரைசலின் pH அதிகரிக்கும்போது காரத்தன்மை அதிகரிக்கிறது; pH = 4 உள்ள கரைசலைவிட pH = 2 உள்ள கரைசல் அதிக அமிலத்தன்மை வாய்ந்ததாகும். ஏனென்றால் இரண்டாவது கரைசலின் H+ அயனி செறிவு (1×10^{-2} கி. அயனி/லிட்டர்) முதல் கரைசலின் செறிவைப்போல் (1×10^{-4} கி. அயனி லிட்டர்) 100 மடங்கு அதிகமாயுள்ளது. அதேபோல் pH = 9 உள்ள கரைசலைவிட pH = 12 உள்ள கரைசல் அதிக காரத் தன்மை உள்ளதாகும். இரண்டாவது கரைசலின் OH^- அயனி செறிவு

$$\frac{1 \times 10^{-14}}{[H^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-12}} = 1 \times 10^{-2} \text{ கி. அயனி/லிட்டர்.}$$

முதல் கரைசலில் OH^- அயனி செறிவு $= \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-9}} = 1 \times 10^{-5}$ கி. அயனி/லிட்டர். இது இரண்டாவது கரைசலின் OH^- அயனி செறிவில் 1000-இல் ஒரு பங்குதானுள்ளது.

மேற்கண்டவைகளை பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்**

pH	0 1 2 3 4 5 6	7	8 9 10 11 12 13 14
கரைசலின் வினை	அமிலம் ←	நடுநிலை	→ காரம்

இந்த முறையில் 1 N HCl (pH ≈ 0), 1 N NaOH (pH ≈ 14) கரைசல்களின் H+ அயனிச் செறிவுகள் எல்லைகளாக உள்ளன.

---

* pH கணக்கீடுகளில் மடக்கையை 0.01-க்குள் சுருக்கிக் கொள்ளலாம்.

** இங்கு கிடைநிலையாக உள்ள அம்புக்குறிகள் அமிலத் தன்மையும் காரத்தன்மையும் அதிகரிக்கும் திசைகளைக் காட்டுகின்றன.

இவற்றைவிட மிகுந்த அமிலத்தன்மை உடைய $pH < O$ கரைசல்களும் அதிக காரத்தன்மை உடைய $pH > 14$ கரைசல்களும் உள்ளன. ஆனல் அத்தகைய கரைசல்கள் செய்முறைகளில் பெரும்பாலும் பயன்படவில்லை. எனவே அவை இம்முறையில் சேர்க்கப்படவில்லை.

ஹைட்ரஜன் அயனி அடுக்குபோல் ஹைட்ராக்சில் அயனி அடுக்கும் சில வேளைகளில் பயன்படுகிறது. இதை pOH என்ற குறியீட்டால் குறிப்பிடுகிறோம்.

$$pOH = -\log [OH^-]$$

இச் சமன்பாடு $[H^+] \cdot [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$ மடக்கை முறையில் எழுதப்பட்டு குறி மாற்றப்படுகிறது.

$$pH + pOH = 14 \ (22° \text{இல்})$$

பல கணக்குகளை தீர்க்க $[H^+]$-ஐ pH-ஆகவும் எதிரெதிர் மாருகவும் மாற்றவேண்டியிருக்கும். சில சமயம் அமிலக்கரைசல் அல்லது காரைக் கரைசல் முதலியவற்றின் pH-ஐ கணக்கிட வேண்டியிருக்கும். அவைகளுக்கான உதாரணங்கள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

எடுத்துக்காட்டு 1. ஒரு கரைசலின் H^+ அயனிச் செறிவு 5×10^{-4}. இக் கரைசலின் pH-ஐயும் pOH-ஐயும் கணக்கிடு.

விடை. $pH = -\log 5 \times 10^{-4} = -[\log 5 + \log 10^{-4}] =$

$$pH = -(0{\cdot}70 - 4) = 3{\cdot}30;$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 3{\cdot}30 = 10{\cdot}70.$$

எடுத்துக்காட்டு 2. $[H^+]$ $4{\cdot}5 \times 10^{-11}$ உள்ள கரைசலுக்கும் இதே மாதிரியான கணக்கீட்டைச் செய்.

விடை. $pH = -\log 4{\cdot}5 \times 10^{-11} = -(0{\cdot}65 - 11) = 10{\cdot}35$
$pOH = 14 - 10{\cdot}35 = 3{\cdot}65.$

எடுத்துக்காட்டு 3. $pH = 4{\cdot}87$ உள்ள கரைசலின் $[H^+]$, $[OH^-]$ அயனிச் செறிவுகளைக் கண்டுபிடி.

விடை. $\log [H^+] = -pH = -4{\cdot}87 = \bar{5}{\cdot}13$

எனவே

$$[H^+] = 1{\cdot}35 \times 10^{-5}; \ [OH^-] = \frac{10^{-14}}{1{\cdot}35 \times 10^{-5}} = 7{\cdot}41 \times 10^{-8}$$

எடுத்துக்காட்டு 4. *0·003* N HCl கரைசலின் pH-ஐக் கண்டுபிடி.

விடை. HCl முழுதும் பிரிகையடைந்து விடுகிறது என்பதை நாம் அறிவோம். ஒரு HCl மூலக்கூறு பிரிகையடைந்தால் ஒரு H^+ அயனி கிடைக்கிறது. எனவே $[H^+] = 3 \times 10^{-3}$. ஆகையால்

$$pH = -\log 3 \times 10^{-3} = -(0{\cdot}48 - 3) = 2{\cdot}52.$$

எடுத்துக்காட்டு 5. *0·05* N NaOH கரைசலின் pH-ஐக் கணக்கிடு.

விடை. $[OH^-] = 5 \times 10^{-2}$. ஆகையால்

$$pOH = -\log 5 \times 10^{-2} = -(0{\cdot}70 - 2) = 1{\cdot}30$$

$$pH = 14 - 1{\cdot}30 = 12{\cdot}70$$

எடுத்துக்காட்டு 6. வீரியம் குறைந்த ஒரு காரத்துவ அமிலம் (HA) ஒன்றின் pH-ஐ கணக்கிடுவதற்கான வாய்பாட்டை வருவித்துக் காட்டு. அதைப் பயன்படுத்தி *0·1* M ஃபார்மிக் அமிலம் (HCOOH) ஹைட்ரஜன் சல்பைடு (H_2S) ஆகியவற்றின் pH-ஐ கணக்கிடு.

விடை. அமிலம் HA-இன் பிரிகை சமன்பாடு

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

சம அளவில் H^+, A^- அயனிகள் உண்டாகின்றன என்பதை இது காட்டுகிறது. எனவே இவ்வயனிகளின் செறிவுகள் கரைசலில் சமமாயுள்ளன. இந்த அமிலக் கரைசல் மிகவும் நீர்த்ததாயில்லையென்றால் இதில் பெரும்பாலும் அமிலக்கூறுகள் பிரிகை அடையாமல் உள்ளன. ஆகவே நாம் [HA] = C அமிலம் எனலாம். பின்னர்

$$K_{\text{அமிலம்}} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C_{\text{அமிலம்}}}$$

ஆகையால்

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{அமிலம்}} \, C_{\text{அமிலம்}}}$$

$[H^+]$-ஐ pH ஆக மாற்ற மடக்கை எடுத்து குறியை மாற்ற வேண்டும்.

$$-\log [H+] = -\tfrac{1}{2}\log K \text{ அமிலம் } - \log C \text{ அமிலம்;}$$

$-\log [H+]$ கரைசலின் pH ஆகும்; அதேபோல் $-\log K$ அமிலத்தின் பிரிகை அடுக்கு (dissociation exponent) எனப்படும் pK ஐ குறிக்கிறது. இக் குறியீடுகளைக் கொண்டு,

$$pH = \tfrac{1}{2} pK \text{ அமிலம் } - \tfrac{1}{2}\log C \text{ அமிலம்}$$

0·1 N ஃபார்மிக் அமிலக் கரைசலின் ($K = 1{\cdot}77 \times 10^{-4}$) pH ஐ கணக்கிட இச்சமன்பாட்டை நாம் இப்பொழுது பயன் படுத்தலாம். முதலில் pK-ஐ கணக்கிடுவோம்;

$$pK_{HCOOH} = -\log 1{\cdot}77 \times 10^{-4} = -(0{\cdot}25 - 4) = 3{\cdot}75.$$

எனவே,

$$pH = 1{\cdot}87 - \tfrac{1}{2}\log 0{\cdot}1 = 1{\cdot}87 + 0{\cdot}5 = 2{\cdot}37.$$

இதேபோல் *0·1* N அசிட்டிக் அமிலக் கரைசலின் ($K = 1{\cdot}86 \times 10^{-5}$) $pH = 2{\cdot}86$ எனக் கண்டுபிடிக்கிறோம்;

H_2S பூரிதக் கரைசலின் (*0·1* M) pH-ஐ இப்போது கணக் கிடலாம். H_2S பின்வரும் சமன்பாட்டின்படி பிரிகை அடை கிறது.

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \quad (K_1 = 5{\cdot}7 \times 10^{-8})$$

பிரிகையின் இரண்டாவது படி மிகவும் குறைவானதாயுள்ள தால் தற்போது அதை ஒதுக்கிவிடலாம். எனவே முன்பு தரு வித்த சமன்பாட்டைக் கொண்டு pH-ஐ கணக்கிடலாம். K, C ஆகியவற்றின் எண் மதிப்புகளை இதில் பதிலீடு செய்தால்

$$pK_{H_2S} = -\log 5{\cdot}7 \times 10^{-8} = -(0{\cdot}76 - 8) = 7{\cdot}24$$

$$pH = 3{\cdot}62 - \tfrac{1}{2}\log 0{\cdot}1 = 3{\cdot}62 + 0{\cdot}5 = 4{\cdot}12$$

எடுத்துக்காட்டு 7: வீரியம் குறைந்த காரக் கரைசலின் pH-ஐ கணக்கிடத்தகுந்த வாய்பாடு ஒன்றைத் தருவித்துக் காட்டு. அதைப் பயன்படுத்தி *0·1* N NH_4OH கரைசலின் pH-ஐ கணக்கிடு. ($K = 1{\cdot}79 \times 10^{-5}$):

விடை. வீரியம் குறைந்த காரத்தின் பிரிகை மாறிலிக்கான சமன்பாட்டில் தொடங்கி எடுத்துக்காட்டு 6-இல் காட்டியது போல் பின்வரும் சமன்பாட்டைப் பெறலாம்;

$$pOH = \frac{1}{2}\, pK\ \text{காரம்} - \frac{1}{2} \log C\ \text{காரம்}$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}\, pK\ \text{காரம்} + \frac{1}{2} \log C\ \text{காரம்}$$

0·1 N அம்மோனியா கரைசலுக்கு

$$pK_{NH_4OH} = -\log\ 1{\cdot}79 \times 10^{-5} = -(0{\cdot}25 - 5) = 4{\cdot}75$$

$$pH = 14 - 2{\cdot}37 + \frac{1}{2} \log\ 0{\cdot}1 = 11\ 43$$

இதுபோன்ற கணக்கீடுகளில் pK மதிப்பைக் கணக்கிட வேண்டிய அவசியமில்லை; அவைகள் பிற்சேர்க்கை III-இல் தரப் பட்டுள்ளன.

16. தாங்கல் அமைப்புகள்

ஒரு லிட்டர் நீரில் 0·01 மோல் HCl-ஐ கரைத்து பெறப் படும் 0·01 N ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கரைசலின் H^+ அயனிச் செறிவு 1×10^{-2} கி. அயனி/லிட்டர். எனவே pH 7-லிருந்து 2-ஆக குறைகிறது.

அதே முறையில் 0·01 மோல் NaOH-ஐ ஒரு லிட்டர் நீரில் கரைத்தால் pH 7-லிருந்து 12-க்கு உயருகிறது. இவ்விதம் மிகச் சிறிய அளவு அமிலம் அல்லது காரத்தை சேர்ப்பதால் நீரில் pH அதிகமாக மாற்றமடைகிறது.

நீருக்குப் பதிலாக NaCl, KNO_3, $CaCl_2$ கரைசல்களைப் பயன்படுத்தினாலும் pH-இல் இதுபோன்ற மாற்றம் உண்டா கிறது; மிகவும் விளாவிய அமில அல்லது கார கரைசல்களுக்கு சிறிதளவு அமிலத்தையோ அல்லது காரத்தைச் சேர்த்தால் அப்போதும் pH பெரிதும் மாற்றமடைகிறது. சான்றாக pH = 5 உள்ள ஒரு லிட்டர் 10^{-5} M HCl கரைசலுடன் 0·01 மோல் HCl-ஐ சேர்த்தால் கரைசலிலுள்ள அமிலத்தின் மொத்த செறிவு $10^{-5} + 10^{-2} \approx 10^{-2}$ ஆகிறது. அப்போது pH 2-ஆக குறைகிறது.

எனவே pH தாழ்வு 3 அலகுகள். ஒரு லிட்டர் 10^{-5}M HCl கரைசலுடன் 0·01 மோல் NaOH-ஐ சேர்த்தால் கரைசலின் NaOH செறிவு* $10^{-2} - 10^{-5} \approx 10^{-2}$ M. ஆகையால் இக்கரை சலின் pOH 2, pH = 12. ஆகவே எரி சோடாவை சேர்ப்பதால் pH மாற்றம் 7 அலகுகள்.

---

* 10^{-5} மோல் HCl 10^{-5} மோல் NaOH-ஆல் நடுநிலைப்படுத்தப் படுகிறது. எஞ்சியிருக்கும் NaOH-இன் செறிவை கண்டுபிடிக்க மொத்த அளவிலிருந்து (10^{-2} மோல்) நடுநிலைப்படுத்தும் வினையில் செலவானதை (10^{-5}) கழித்து விடவேண்டும்.

வீரியம் குறைந்த காரமும் அதன் உப்பும் அடங்கிய கலவைக்கு சிறிதளவு அமிலத்தையோ காரத்தையோ சேர்த்தால் pH மாறும் தன்மை வேறுபடுகிறது. ஒரு லிட்டரில் 0·1 M செறிவுகளுள்ள CH_3COOH, CH_3COONa அடங்கிய கலவைக்கு 0·01 மோல் HCl-ஐ சேர்த்தால் H^+ அயனி செறிவு முன்பு பார்த்ததுபோல் அவ்வளவாக அதிகரிப்பதில்லை. இங்கு H^+ அயனிகள் தனித்திருப்பதில்லை, மிகுந்த அளவிற்கு உப்பின் CH_3COO^- அயனிகளுடன் சேர்ந்து பிரிகையடையாத CH_3COOH மூலக்கூறுகளாக உள்ளன. ஆகையால் கரைசலின் pH சிறிதளவுதான் மாற்றமடைகிறது. pH 4·73-லிருந்து 4·64-க்கு குறைகிறது, pH மாற்றம் 0·09 அலகுதான் என்பது கணக்கீடு. (எடுத்துக்காட்டு 1-ஐ காண்க) மூலம் தெரிகிறது. ஆனால் தூய்மையான நீரில் pH மாற்றம் மிக அதிகமாயுள்ளது, சுமார் 5 அலகுகள் தாழ்த்தப்படுகின்றன.

ஒரு லிட்டர் அதே கலவைக்கு 0·01 மோல் வீரியமிகுந்த காரத்தை சேர்த்தால் OH^- அயனிகள் அசிட்டிக் அமிலத்தின் H^+ அயனிகளுடன் உடனே சேருகின்றன. இருந்தபோதிலும் ஹைட்ரஜன் அயனிகளின் செறிவு அவ்வளவாக மாறுவதில்லை. ஏனென்றால் CH_3COOH மேலும் பிரிகையுற்று H^+ அயனியின் நட்டம் சரிசெய்யப்படுகிறது. எனவே கரைசலின் pH மிகச் சிறிய அளவே மாறுகிறது. (4·73 லிருந்து 4·82 ஆக உயருகிறது.)

முடிவாக இக்கரைசலை நூறு மடங்கு விளாவுவதாக வைத்துக்கொள்வோம். அசிட்டிக் அமிலத்தின் செறிவு குறைவதால் H^+ அயனி செறிவும் குறையும் என்று நாம் எண்ணுவோம்; ஏறத்தாழ விளாவும் வீதத்திலேயே CH_3COOH-இன் பிரிகை வீதம் உயருகிறது என்பதை நாம் மறந்துவிடலாகாது. மேலும் CH_3COOH-இன் பிரிகையை தன் பொது அயனியால் (CH_3COO^-) குறைக்கக்கூடிய CH_3COONa-இன் செறிவும் நூறு மடங்கு குறைகிறது.

வீரியம் குறைந்த அமிலத்தையும் அதன் உப்பையும் கொண்ட கலவையின் கரைசல் H^+ அயனி செறிவை சீர்படுத்தக் கூடியதாயுள்ளது. கரைசலின் pH-ஐ மாற்றக்கூடிய காரணிகளின் விளைவை இது குறைக்கிறது. அத்தகைய கலவை தாங்கல் கரைசல் (buffer solution) அல்லது தாங்கல் கலவை (buffer mixture) எனப்படும்.

வீரியம் குறைந்த காரமும் அதன் உப்பும் ($NH_4OH + NH_4Cl$ போன்ற) கலந்த கலவையும் பல காரத்துவங்களைக்

கொண்ட அமில உப்புக் கலவைகளும் (உதாரணங்கள் $NaH_2PO_4+Na_2HPO_4$, $NaHCO_3+Na_2CO_3$) தாங்கல் கரைசல்கள் தான்.

வீரிய மிகுந்த அமிலங்கள், காரங்கள் ஆகியவற்றின் செறிவு மிகுந்த கரைசல்களும் தாங்கல் தன்மை பெற்றுள்ளன. ஆனால் இங்கு தாங்கல் செயலின் வழி முழுதும் மாறுபட்டுள்ளது. அமிலம் அல்லது காரத்தின் செறிவு அதிகமாயுள்ளபோது pH-இல் மாற்றம் செய்ய வேண்டுமானால் அமிலம் அல்லது காரத்தை அதிக அளவு சேர்க்க வேண்டியிருக்கும். குறைவாக அமிலத்தையோ அல்லது காரத்தையோ சேர்த்தால் pH மாறாது. சான்றாக 1 லிட்டர் 0·1 M HCl கரைசலுக்கு 0·01 மோல் NaOH-ஐ சேர்த்தால் H^+ அயனி செறிவு $0{\cdot}1-0{\cdot}01=0{\cdot}09$ கி. அயனி/லிட்டர்-க்கு குறைக்கப்படுகிறது. pH 1-லிருந்து 1·05-க்கு உயருகிறது. எனவே pH மாற்றம் 0·05 அலகுதான்.

உயிர்வாழ்வினங்களின் இரத்தம், நிணநீர் (lymph) முதலியவற்றின் pH-ஐ சீர்படுத்துவதில் தாங்கல் கலவைகள் பெரும் பங்கு வகிக்கின்றன.

தாங்கல் கலவைகள் பகுப்பாய்வில் அடிக்கடி பயன்படுகின்றன. பகுப்பாய்வு வினைகளை (சான்றாக அயனியை பிரிப்பது) குறிப்பிட்ட மாறாத H^+ அயனி செறிவில் நிகழ்த்த வேண்டி உள்ளது. சான்றாக Ba^{++}-ஐ Sr^{++}-லிருந்து குரோமேட்டாக பிரிக்கும் வினையின்போது pH மாறாமல் 5-இல் இருக்கவேண்டும்: ஏனென்றால் அமிலத்தன்மை அதிகமிருந்தால் Ba^{++} முழுவதும் வீழ்படிவடைவதில்லை, குறைந்த அமிலத்தன்மையில் Sr^{++}-உம் கூடவே வீழ்படிவடைகிறது. இந்த சிக்கல்களை தவிர்ப்பதற்கு அசிட்டிக் அமிலம், சோடியம் அசிட்டேட் முன்னிலையில் வீழ்படிவடைதல் நிகழ்த்தப்படுகிறது; அதாவது $CH_3COOH+CH_3COONa$ தாங்கல் கலவையால் தேவையான pH நிலைநிறுத்தப்படுகிறது. அதேபோல் II-ஆம் தொகுதி எதிர் அயனிகளை அம்மோனியம் கார்பனேட்டாலும் Mg^{++}-ஐ சோடியம் பாஸ்பேட்டாலும் வீழ்படிவடையச் செய்யும்போதும் $p\approx 8-9$ கொடுப்பதற்கு NH_4OH+NH_4Cl தாங்கல் கலவை பயன்படுகிறது. இந்த pH-இல் மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடு வீழ்படிவடைவதில்லை.

கரைசலில் pH-ஐ சோதனைமூலம் நிர்ணயிப்பதற்கு தாங்கல் கலவைகள் பயன்படுகின்றன. இங்கு இக்கருத்தை முழுதும் ஆராய்வதற்கில்லை. ஆனால் கரைசலின் pH-ஐ நிர்ணயிப்பது

மிகுந்த முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது என்பதை நாம் அறிய வேண்டும். ஏனென்ருல் வேதியியல், உயிரியல், தொழிலறிவியல் முறைகளெல்லாம் H+ அயனி செறிவை பொருத்துள்ளது.

கொடுக்கப்பட்ட தாங்கல் கலவையின் pH-ஐ கொள்கை ரீதியாக எளிதில் கணக்கிடலாம்.

1. வீரியம் குறைந்த அமிலங்கள் அவைகளின் உப்புக்களின் கலவைகள்: வீரியம் குறைந்த அமிலமும் (CH_3COOH) அதன் உப்பும் CH_3COONa சேர்ந்த கலவையை ஆராய்வோம். அசிட்டிக் அமில பிரிகை மாறிலியின் சமன்பாட்டிலிருந்து H+ அயனி செறிவைக் கண்டுபிடிக்கலாம்.

$$H^+ = K \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

ஆனுல் CH_3COOH ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலம். எனவே அது பெரும்பாலும் பிரிகையடையாத மூலக்கூறுகளாகவே உள்ளன. ஆகையால் இரண்டாவதினுடைய செறிவு ஏறத்தாழ அமிலத்தின் செறிவுக்கு சமம் $[CH_3COOH] \approx C$ அமிலம்.

CH_3COOH-இன் பிரிகை வீதம் மிகக் குறைவாயுள்ளபோது CH_3COONa உப்பு முழுதும் பிரிகையடைகிறது. எனவே கரைசலிலுள்ள எல்லா CH_3COO^- அயனிகளும் உப்பிலிருந்து தோன்றியவைகளே. உப்பின் ஒரு மூலக்கூறு பிரிகையடைந்தால் ஒரு CH_3COO^- அயனி தோன்றுகிறது.

எனவே $[CH_3COO^-] \approx C$ உப்பு.

மேற்கண்ட சமன்பாட்டை பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$H^+ = K \cdot \frac{C \text{ அமிலம்}}{C \text{ உப்பு}}$$

மடக்கை எடுத்து குறிகளை மாற்றினுல்

$$-\log H^+ = -\log K - \log \frac{C \text{ அமிலம்}}{C \text{ உப்பு}}$$

$$pH = pK - \log \frac{C \text{ அமிலம்}}{C \text{ உப்பு}}$$

இங்கு $pK = -\log K$, அமிலத்தின் பிரிகை அடுக்கு.

2. வீரியம் குறைந்த காரமும் அதன் உப்பும்—கலவை: சான்று $NH_4OH + NH_4Cl$. இங்கு NH_4OH-இன் பிரிகை மாறிலியிலிருந்து,

$$OH^- = K \cdot \frac{NH_4OH]}{[NH_4^+]} = K \cdot \frac{C\ \text{காரம்}}{C\ \text{உப்பு}}$$

முன்பு காட்டியதுபோல்

$$pOH = pK - \log \frac{C\ \text{காரம்}}{C\ \text{உப்பு}}$$

பகுதி 15-இல் $pH + pOH = 14$ என்று முன்பு காட்டப்பட்டது. ஆகையால்

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK + \log \frac{C\ \text{காரம்}}{C\ \text{உப்பு}}$$

பின்வரும் எடுத்துக்காட்டுகள் இந்த சமன்பாடுகளின் பயனை விளக்குகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு 1: *0·1* மோல் CH_3COOH, *0·1* மோல் CH_3COONa கொண்ட தாங்கல் கலவையின் pH-ஐ கணக்கிடு. இந்த கலவை ஒரு லிட்டரை பின்வரும் மாற்றங்களுக்கு உட்படுத்தினால் (அ) *0·01* மோல் HCl சேர்க்கும்போது (ஆ) *0·01* மோல் NaOH சேர்க்கும்போது (இ) *100* மடங்கு விளாவும் போது pH-இல் ஏற்படும் மாற்றத்தை கண்டுபிடி.

விடை: அசிட்டிக் அமிலத்திற்கு $pK = 4{\cdot}73$ (பிற்சேர்க்கை III-ஐ பார்) ஆகையால்

$$pH = 4{\cdot}73 - \log \frac{0{\cdot}1}{0{\cdot}1} = 4{\cdot}73$$

ஒரு லிட்டர் கலவைக்கு *0·01* மோல் HCl-ஐ சேர்த்தால் *0·01* மோல் CH_3COONa அதே மோலார் அளவு CH_3COOH-ஆக மாறுகிறது. எனவே

$$pH = 4{\cdot}73 - \log \frac{0{\cdot}11}{0{\cdot}09} = 4{\cdot}64$$

அதேபோல் *0·01* மோல் NaOH-ஐ *1* லிட்டர் கரைசலுடன் சேர்த்தால் அதே மோலார் அளவு CH_3COOH, CH_3COONa-ஆக மாறுகிறது. அப்போது

$$pH = 4{\cdot}73 - \log\frac{0{\cdot}09}{0{\cdot}11} = 4{\cdot}82$$

முடிவில் கலவையை நூறு மடங்கு விளாவினுல்

$$pH = 4{\cdot}73 - \log\frac{0{\cdot}001}{0{\cdot}001} = 4{\cdot}73$$

சிறிதளவு அமிலம் அல்லது காரத்தை சேர்க்கும்போது அல்லது விளாவும்போது தாங்கல் கலவைகள் பெரும்பாலும் மாருத pH மதிப்பை நிலேநிறுத்துகின்றன என்பதை சமன்பாடு 2-இன் உதவியால் செய்யப்படும் கணக்கீடுகள் உறுதிப்படுத்து கின்றன.*

எடுத்துக்காட்டு 2. 0·1 மோல் NH_4OH-ம் 0·1 மோல் NH_4Cl-ம் கொண்ட தாங்கல் கரைசலின் pH-ஐ கணக்கிடு.ஒரு லிட்டர் இத்தாங்கல் கரைசலுடன்(அ)0 01 HCl-ஐ சேர்க்கும்போது (ஆ) 0·01 மோல் NaOH-ஐ சேர்க்கும்போது (இ) நீருடன் பத்து மடங்கு விளாவும்போது, pH-இல் ஏற்படும் pH மாற்றத்தைக் கணக்கீடு.

ஆகையால்

$$pH = -\log 4{\cdot}3\times10^{-5} = -(0{\cdot}63-5) = 4{\cdot}37.$$

தோராயமான சமன்பாடு (2) கொண்டு கணக்கிடப்பட்ட pH = 4·43.

விடை : முன்பு காட்டியதுபோல்

$$pH = 14 - 4{\cdot}75 + \log\frac{0{\cdot}1}{0{\cdot}1} = 9{\cdot}25$$

0·01 மோல் HCl-ஐ சேர்க்கும்போது C காரம் 0·09M-ஆக குறைகிறது. C உப்பு 0·11M-ஆக அதிகரிக்கிறது. ஆகையால்

---

* பின்வரும் சமன்பாடு கொண்டு தாங்கல் கலவைகளின் pH-ஐ மிகச் சரியாகக் கணக்கிடலாம்.

$$pH = -\log aH^+ = -\log [H^+]\cdot fH^+$$

வீரியம் குறைந்த அமிலமும் அதன் உப்பும் கொண்ட கலவையிலுள்ள அயனிகளின் வினைத்திறனை கணக்கிடும் முறை எடுத்துக்காட்டு 14-இல் காட்டப்பட்டுள்ளது. aH^+ மதிப்பு கண்டுபிடிக்கப்பட்டு அதிலிருந்து pH வழக்கமான முறையில் அடையப்பட்டுள்ளது. சான்ருக 0·1 மோல் CH_3COOH-ம் 0·05 மோல் CH_3COONa-ம் கொண்ட கரைசலின் H^+ அயனி வினைத்திறன் $4{\cdot}3\times10^{-5}$ என்று கண்டுபிடிக்கப்பட்டுள்ளது.

$$pH = 14 - 4.75 + \log \frac{0.09}{0.11} = 9.16.$$

ஒரு லிட்டர் தாங்கல் கலவைக்கு 0·01 மோல் NaOH-ஐ சேர்த்தால்

$$pH = 14 - 4.75 + \log \frac{0.11}{0.09} = 9.3$$

தாங்கல் கரைசலை 10 மடங்கு விளாவினால்*

$$pH = 14 - 4.75 + \log \frac{0.01}{0.01} = 9.25.$$

எடுத்துக்காட்டு 3: CH_3 COOH+CH_3 COO Na கலவையின் (அ) CH_3 COOH செறிவை பத்து மடங்கு ஆக்கினால் (ஆ) CH_3 COONa-இன் செறிவை 10 மடங்கு ஆக்கினால் pH-இல் விளையும் மாற்றத்தை கணக்கிடு.

விடை : அமிலம் உப்பு ஆகியவற்றின் செறிவு சமமாயிருந்தால் கலவையின் pH-ம் அமிலத்தின் pK-ம் சமமாயுள்ளன என்று எடுத்துக்காட்டு 1-ல் கண்டோம். அதாவது 4·73. இப்போது கலவையில் CH_3 COOH-இன் செறிவு 10 மடங்கு (1M) உயர்ந்துள்ளது எனக் கொள்வோம்.

அப்போது

$$pH = 4.73 - \log \frac{1}{0.1} = 4.73 - \log 10 = 4.73 - 1 = 3.73.$$

உப்பின் செறிவை 10 மடங்கு அதிகரிக்கும்போது

$$pH = 4.73 - \log \frac{0.1}{1} = 4.73 + 1 = 5.73$$

அதேபோன்று NH_4 OH+NH_4Cl கலவையில் NH_4OH-இன் செறிவை பத்து மடங்கு அதிகமாக்கினால் pH ஒரு அலகு கூடு

---

* எடுத்துக்காட்டு 1,2-இன்படி தாங்கல் கலவையின் pH விளாவுதலின்போது மாறக் கூடாது. விளாவுதலின்போது கரைசலின் அயனித்திறன் குறைவதால் அயனிகளின் வினைத்திறன் குணகம் மாறுகிறது. எனவே நடைமுறையில் pH விளாவுதலின்போது மாறுகிறது. வினைத்திறன் குணகத்தை கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டால் விளாவுதலின் போது pH மாறுவதை கணக்கிட இயலும், எடுத்துக்காட்டு 2-இல் pH 0·07 அலகு அதிகரிக்கிறது என்பதை நோக்கவும்.

கிறது; NH_4Cl-இன் செறிவை பத்துமடங்காக்கினால் pH ஒரு அலகு குறைகிறது என்று காட்டுவது எளிது.

தாங்கல் கலவை pH-ஐ மாறாமல் வைத்திருக்கும் திறமை அதன் கூறுகள் சேர்க்கப்படும் அமிலம் அல்லது காரத்தினுடைய H^+ அல்லது OH^- அயனியுடன் சேருவதை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது. ஆனால் இத்திறமைக்கு ஓர் எல்லை உண்டு; இது தாங்கல் கலவையின் கூறுகளின் செறிவைப் பொருத்துள்ளது. 0·1 மோலுக்கு அதிகமான HCl-ஐ அல்லது Na OH-ஐ ஒரு லிட்டர் 0·1 N அம்மோனியம் தாங்கல் கலவையுடன் (NH_4OH+ NH_4Cl கொண்ட 0 1 செறிவுகளுள்ள கலவை) சேர்த்தால் இரண்டு தடவையும் pH-இல் மிகுந்த மாற்றம் ஏற்படுகிறது; ஏனென்றால் H^+ அல்லது OH^- அயனிகளுடன் சேருவதற்கு போதுமான அளவு NH_4OH அல்லது NH_4Cl இல்லை. எஞ்சிய வீரியமிக்க அமிலம் அல்லது காரம் கரைசலில் உள்ளது, எனவே pH மிகுதியாக மாறுகிறது. தாங்கல் கலவையின் ஒத்த கூறு வினையினால் முழுவதும் தீர்ந்துபோகும் முன்பே pH கணிசமாக மாற்றம் அடைந்து விடுகிறது என்பதை சமன்பாடு (3) கொண்டு செய்யப்படும் கணக்கீடுகளும் சோதனைகளும் காட்டுகின்றன. இதை அட்டவணை 8-இல் உள்ள புள்ளி விவரங்கள் காட்டுகின்றன.

பகுப்பாய்விற்கு முக்கியமான பின்வரும் முடிவுகளை அட்டவணை 8 தருகிறது.

(1) ஒவ்வொரு தாங்கல் கலவையும் ஒரு குறிப்பிட்ட மாறாத pH-ஐ கொண்டுள்ளது. ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு அமிலம் அல்லது காரம் சேர்க்கும் வரையில்தான் இது மாறாமல் இருக்கும். அதாவது இது ஒரு குறிப்பிட்ட தாங்கல் திறனை (buffer capacity) கொண்டுள்ளது. சான்றாக pH-ஐ 0-5 அலகுக்குள் நிலையாக வைத்திருக்க வேண்டுமானால் 1 லிட்டர் 0·1 N தாங்கல் கலவைக்கு 0·05 மோல் அமிலம் அல்லது காரத்திற்குமேல் சேர்க்கக்கூடாது.

(2) தாங்கல் கலவையின் கூறுகளினுடைய செறிவு அதிகமாயிருந்தால் இதன் தாங்கல் திறனும் அதிகமாயிருக்கும். இரண்டு தாங்கல் கலவைகளின் தாங்கல் திறனை ஒப்பிடும்போது 1 N அம்மோனியம் தாங்கல் கலவை 0·1 N கலவையை விட pH-ஐ நிலையாக வைத்திருப்பதில் திறன் அதிகம் வாய்ந்ததாக உள்ளது என்பது தெரிகிறது. சான்றாக ஒரு லிட்டர் 1 N தாங்கல் கரைசலுடன் 0-5 மோல் HCl அல்லது NaOH-ஐ சேர்த்தால்

தான் pH மாற்றம் 0·5 அலகு உண்டாகிறது. இதில் ஏதாவ தொன்றை 0·05 மோல் சேர்த்தால் 0·03 அலகு pH மாறுகிறது. ஆனல் 0·1 N தாங்கல் கலவையில் அதற்கு ஒத்த pH மாற்றம் 0·48 அலகு.

(3) சேர்க்கப்படும் அமிலம் அல்லது காரத்தின் அளவை தொடர்ந்து அதிகரித்தால் தாங்கல் கலவையின் pH மாற்றத்தை எதிர்க்கும் தன்மை சீராக குறைகிறது.

அட்டவணை 8.

காரத்தை அல்லது அமிலத்தை சேர்த்தால் அம்மோனியம் தாங்கல் கலவைகளின் pH-இல் ஏற்படும் விளைவு

சேர்க்கப் பட்ட NaOH மோல்/ லிட்டர்	pH		சேர்க்கப் பட்ட HCl மோல்/ லிட்டர்	pH	
	0·1 N தாங்கல் கலவை	1 N தாங்கல் கலவை		0·1 N தாங்கல் கலவை	1 N தாங்கல் கலவை
—	9·25	9·25	—	9·25	9·25
0·01	9·34	9·26	0·01	9·16	9·24
0·02	9·42	9·27	0·02	9·08	9·23
0·05	9·73	9·29	0·05	8·77	9·21
0·10	11·13	9·34	0·10	5·13	9·16
0·50	13·60	9·73	0·50	0·40	8.77
1.00	13·95	11·13	1·00	0·05	5·13

சான்ருக 1 லிட்டர் 0·1 N தாங்கல் கலவைகளுக்கு 0·01 மோல் NaOH-ஐ அல்லது HCl-ஐ சேர்த்தால் pH-இல் ஏற்படும் சராசரி மாற்றங்கள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

0·00 — 0·02 மோல் வரையில் 0·09 pH அலகு

0·02 — 0·05 மோல் வரையில் 0·10 pH அலகு

0·05 — 0·10 மோல் வரையில் 0·28 pH அலகு

தாங்கல் கலவைகளை பயன்படுத்தும்போது அவைகளின் திறன்களை கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளவேண்டும்; சான்ருக H^+ அயனிகளை தரக்கூடிய ஒரு வினையை மாருத pH-இல் நாம் நிகழ்த்தவேண்டுமானல் தேவையான pH உடைய தாங்கல் கலவையை சேர்ப்பது மட்டும் போதாது; அதன் தாங்கல் திறன் போதுமான அளவு இருக்கவேண்டும், இல்லையென்ருல் pH நிலையாக இருக்காது. அதாவது தாங்கல் கலவையின் கூறுகள் தகுந்த போதுமான அளவு செறிவுகளை உடையதாயிருக்க வேண்டும்.

பகுப்பாய்வில் பல வினைகளில் தாங்கல் கலவைகள் விரிவாகப் பயன்படுகின்றன. மிகவும் வழக்கமாக பயன்படும் தாங்கல் கலவைகள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.*

கலவை	இயைபு	pH
ஃபார்மேட்	ஃபார்மிக் அமிலம், HCOOH, சோடியம் ஃபார்மேட் HCOONa	3.7
பென்சொயேட்	பென்சாயிக் அமிலம்: C_6H_5COOH, சோடியம் பென்சொயேட் C_6H_5COONa............	4.2
அசிட்டேட்	அசிட்டிக் அமிலம், CH_3COOH, சோடியம் அசிட்டேட், CH_3COONa	4.7
பாஸ்பேட்	சோடியம் டை ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட், NaH_2PO_4, டை சோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட் Na_2HPO_4	6.8
அம்மோனியம்	அம்மோனியா, NH_4OH, அம்மோனியம் குளோரைடு, NH_4Cl	9.2

சமன்பாடுகள் (2), (3) - இன்படி தாங்கல் கலவைகளின் கூறுகளின் செறிவுகளை மாற்றி pH-ஐ மாற்ற இயலும். தாங்கல் திறனில் ஏற்படும் மாற்றம் மிக அதிகமாகி விடாதபடி இருக்கும் பொருட்டு ஒரு கூறின் செறிவு மற்றதின் செறிவை விட 10 மடங்குக்கு மேல் இருந்துவிடக் கூடாது; அதாவது தாங்கல் செயல் திறனுள்ளதாக இருக்கவேண்டும். ஒன்றின் செறிவை 10 மடங்காக்கினல் pH ஓர் அலகு மாறு

* இரண்டு கூறுகளின் செறிவுகள் சமமாயுள்ளபோது உள்ள pH மதிப்புகள்.

கிறது (மேலே எடுத்துக்காட்டு 3–ஐ பார்). தாங்கல் கலவைகளின் திறன் மிகுந்த எல்லை மேலே கொடுக்கப்பட்ட மதிப்புகளின் இரு பக்கமும் ஒவ்வொரு அலகுதான். சான்ருக pH-ஐ 8·2-லிருந்து (NH_4OH போல் 10 மடங்கு NH_4Cl-டன்) 10·2க்குள் (பத்துமடங்கு NH_4OH-டன்) வைத்திருக்க பல $NH_4OH + NH_4Cl$ தாங்கல் கலவைகளை தயாரிக்க இயலும்.

அசிட்டேட் தாங்கல் கலவையின் திறன்மிகுந்த செயல் எல்லையில் pH = 3·7 — 5·7 முதலியன ஆகும்.

17. பண்பறி பகுப்பாய்வில் pH-ஐ நிர்ணயித்தல்

பகுப்பாய்வு வினைகள் பெரும்பாலானவற்றில் ஊடகத்தின் pH பெரும் பங்கு வகிப்பதால் பகுப்பாய்வின்போது இதைச் சோதனை முறைகளால் நிர்ணயிக்க வேண்டியுள்ளது. pH-ஐ நிர்ணயிப்பதற்கு பல முறைகள் உள்ளன. மிகச் சரியான முறைகள் சிக்கல் நிறைந்தவையாகவும், சிறப்பு மிகுந்த கருவிகளை பயன்படுத்துபவைகளாவும் இருப்பதால் அவைகள் பண்பறி பகுப்பாய்விற்கு தகுந்தவை அல்ல; ஏனென்ருல் இங்கு திட்ப நுட்பம் (accuracy) 1 அலகு அளவு அல்லது குறைவாகக்கூட இருக்கும். எனவே நிற அளவியல் (colorimetric) முறைகள்தான் இங்கு பயன்படுகின்றன. H+ அயனி செறிவிற்கு ஏற்ப நிறத்தை மாற்றும் இயல்புடைய வினைப்பொருள்களை பயன்படுத்துவதே இதன் அடிப்படையாகும். இவ்வினைப் பொருள்கள் (லிட்மஸ் போன்ற) அமில கார நிறங்காட்டிகள் (acid base indicators) எனப்படும். இவைகள் வீரியம் குறைந்த அமிலங்கள் அல்லது காரங்கள். இவைகளின் பிரிகையடையாத மூலக்கூறுகளாகவும் அயனிகளும்* நிறத்தில் வேறுபட்டுள்ளன. லிட்மஸ் என்பது அஜோலிட்மிக் அமிலம். இதன் பிரிகையடையாத மூலக்கூறுகள் சிவப்பாகவும் இதன் நேர் அயனிகள் நீலமாகவும் உள்ளன.

அமிலமாக இருக்கும் ஒரு நிறங்காட்டியை H Ind என்றும் அதன் அயனியை Ind^- என்றும் குறிப்பிட்டால் கரைசலில் லிட்மஸ் பின்வருமாறு பிரிகை அடைகிறது என்று குறிப்பிடலாம்.

$$\underset{\text{சிவப்பு}}{\text{H Ind}} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{நீலம்}}{Ind^-}$$

* அமைப்பில் (structure) வேறுபாடுகளிருப்பதால் வேறுபட்டுள்ளன.

லிட்மசை நீரில் கரைத்தால் (அல்லது ஏதாவது நடுநிலை கரைசலில்) H Ind மூலக்கூறுகளும் Ind^- அயனிகளும் இருப்பதால் கரைசல் நடுத்தரமான (செங்கரு நீல நிறம்) நிறத்தை அடைகிறது. ஏதாவது ஒரு அமிலத்தை சிறிதளவு சேர்த்தால் சமநிலை இடது பக்கம் நகர்த்தப்படுகிறது. அதாவது அமிலத்தில் சேர்க்கப்பட்ட H^+ அயனிகள் Ind^- நேர் அயனிகளுடன் சேர்ந்து பிரிகையடையாத H Ind மூலக்கூறுகளை கொடுக்கின்றன. எனவே கரைசல் சிவப்பாகிறது. ஒரு காரத்தை நடுநிலை லிட்மஸ் கரைசலுடன் சேர்த்தால் அதனுடைய OH^- அயனிகள் நிறங்காட்டியின் H^+ அயனிகளுடன் சேர்ந்து பிரிகையடையாத H_2O மூலக்கூறுகளைத் தருகின்றன. இதன் காரணமாக பிரிகை சமநிலை வலது பக்கம் நகர்த்தப்படுகிறது. எனவே அதிகமான Ind^- நேர் அயனிகள் உண்டாகின்றன. கரைசல் நீலமாகிறது.

மற்ற நிறங்காட்டிகளின் நிறம் மாறுவதையும் இதே மாதிரி விளக்கலாம். சான்றாக பினுப்தலினுடைய பிரிகை அடையாத மூலக்கூறுகள் நிறமற்றவை. ஆனால் அதனுடைய நேர் அயனிகள் சிவப்பு நிறமுள்ளவை.

$$\text{H Ind} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ind}^-$$

நிறமற்றவை சிவப்பு

எனவே பினுப்தலின் காரங்களில் சிவப்பாகவும் அமிலங்களில் நிறமற்றும் இருக்கும்.

காரத்தையோ அமிலத்தையோ சேர்க்கும்போது கரைசலின் pH மாறுகிறது. அதனால் நிறங்காட்டியின் நிறமும் மாறுகிறது. ஒவ்வொரு நிறங்காட்டிக்கும் நிறமாற்றம் ஒரு குறிப்பிட்ட pH எல்லைக்குள் அதாவது அதன் pH அளவெல்லைக்குள் (pH range) நிகழ்கிறது என்பதை விரிவான ஆராய்ச்சி காட்டுகிறது. சான்றாக pH 5-க்கு குறைவாக இருந்தால் லிட்மஸ் நிறம் சிவப்பாகவே உள்ளது; pH 5-க்கு மேலிருந்தால் நிறம் நன்கு மாறுகிறது. pH 8-ஆகும்போது நிறம் ஆழ்ந்த நீலமாகிறது. எனவே லிட்மஸின் pH அளவெல்லை 5—8. மற்ற நிறங்காட்டிகளுக்கு pH எல்லை மாறுபட்டுள்ளது.* சான்றாக பினுப்தலினுடைய pH அளவெல்லை 8—10; $pH < 8$ இருந்தால் இந்நிறங்காட்டி நிறமற்றதாயும், $pH > 10$ இருந்தால் நிறங்காட்டி ஆழ்ந்த சிவப்பு நிறத்தையும் கொண்டுள்ளது. இந்த எல்லைக்குள் முதலில் நிற

* இது நிறங்காட்டியின் (அமிலம் அல்லது காரம்) பிரிகை மாறிலியை பொருத்துள்ளது.

மற்றிருந்த கரைசல் சிவப்பாக மாறி, pH=10 ஆகும்போது ஆழ்ந்த சிவப்பு நிறத்தை அடைகிறது.

ஒரு கரைசலின் வினையை நிர்ணயிப்பதற்கான மிக எளிய முறை அதை லிட்மஸ் கரைசலுடன் அல்லது லிட்மஸ்தாளுடன் சோதிப்பதாகும். துண்டு காகிதங்களை லிட்மஸ் கரைசலில் செறிவித்து சிறிதளவு அமிலம் (சிவப்பு லிட்மஸ்தாள்) அல்லது காரத்துடன் (நீல லிட்மஸ் தாள்) சேர்த்து நிறம் உண்டாக்கி உலர்த்திய தாள் லிட்மஸ் தாள் எனப்படும். ஒரு சொட்டுக் கரைசல் நீல லிட்மஸ் தாளை சிவப்பாக்கினால் அக்கரைசல் அமிலம் (pH<5). கார வினையுடைய கரைசல் (pH>8) சிவப்பு லிட்மசை நீலமாக்குகிறது. அறியப்பட வேண்டிய கரைசல் எந்த லிட்மஸ் தாளின் நிறத்தையும் மாற்றவில்லையென்றால் அது நடுநிலைத் தன்மை உடையது என்று (pH≈7) பொருள்.

கரைசலின் வினைகளை இத்தகைய தோராயமான முறைகளில் நிர்ணயிப்பது போதுமானதே. ஆனால் பல தருவாய்களில் கரைசலின் pH-ஐ மிகச் சரியாக தெரிந்துகொள்வது மிகவும் முக்கியமாயுள்ளது. வேறுபட்ட pH அளவெல்லைகளைக்கொண்ட பல நிறங்காட்டிகளை பயன்படுத்தி இதைப் பெறலாம்.

pH-ஐ நிர்ணயிப்பதற்கு லிட்மஸ் தவிர பின்வரும் நிறங்காட்டிகளையும் பயன்படுத்தலாம்.

தைமால் புளு (pH = 1·2 – 2·8; (சிவப்பிலிருந்து மஞ்சளுக்கு)

தைமால் புளு (pH = 8·0 – 9·6 மஞ்சளிலிருந்து நீலத்துக்கு)*

மெத்தில் ஆரஞ்சு (pH = 3·1 – 4·4; ஊதாவிலிருந்து ஆரஞ்சுக்கு)**

மெத்தில் ரெட் (pH = 4·4 – 6·2 சிவப்பிலிருந்து மஞ்சளுக்கு)

பீனல் ரெட் (pH = 6·8 – 8·0; மஞ்சளிலிருந்து சிவப்பிற்கு)

பினப்தலின் (pH = 8·0 – 10·0 நிறமற்றதிலிருந்து சிவப்பிற்கு)

* தைமால் புளு இரண்டு அளவெல்லைகளைக் கொண்டுள்ளது. pH=1·2 அல்லது அதற்குக் குறைவாக உள்ளபோது இது சிவப்பாகிறது. pH 2·8 உள்ளபோது மஞ்சளாகி pH=8 வரை அந்நிறம் நிலைத்துள்ளது. அதற்கு மேலும் pH அதிகரித்தால் இந்நிறங்காட்டி இலேசான நீல நிறமடைகிறது. pH=9·6க்கு மேல் உள்ளபோது நீல நிறம் நிலைத்துவிடுகிறது.

** pH>4·4 உள்ளபோது மெத்தில் ஆரஞ்சு நிறங்காட்டியின் செறிவு குறைவாயிருந்தால் மஞ்சள் நிறம் தோன்றுகிறது.

இந்த ஐந்து நிறங்காட்டிகள் மட்டுமல்லாது பின்வரும் இரண்டும் பயன்படுகின்றன.

மெத்தில் வயலட் (pH = 0·2 பச்சையிலிருந்து செங்கருநீலம் வரை நீலம் pH = 1)

தைமால்ப்தலின் (pH = 9·3 — 10·5 நிறமற்றதிலிருந்து நீலத்திற்கு)

ஒரு கரைசல் பல நிறங்காட்டிகளுடன் (அல்லது அவைகளின் கரைசல்களில் செறிவித்த தாளை) ஏற்படுத்தும் விளைவுகளை ஒப்பிட்டு அதன் pH-ஐ நிர்ணயிப்பது எளிதான முறைதான் (பண்பறி பகுப்பிற்கு தேவையான திட்ப நுட்பத்துடன்).

ஒரு பொட்டுத் தட்டில் அறியப்பட வேண்டிய கரைசலின் சொட்டுகளை நிறங்காட்டிகளின் சொட்டுகளுடன் கலக்கும் போது பின்வரும் நிறங்கள் கிடைக்கின்றன.

நிறங்காட்டி	நிறம்
தைமால் புளு	மஞ்சள்
மெத்தில் ஆரஞ்சு	ஆரஞ்சு (அல்லது மஞ்சள்)
மெத்தில் ரெட்	மஞ்சள்
பீனல் ரெட்	மஞ்சள்
பினுப்தலின்	நிறமற்றது

இவ்விளைவுகளிலிருந்து பின்வரும் முடிவுகளைப் பெறலாம்.

தைமால் புளுவின் நிறம் மஞ்சளாயிருப்பதால் pH 2.8 — 8·0 என்ற அளவெல்லையில் உள்ளது. பினுப்தலினுடன் சிவப்பு நிறம் உண்டாகாததால் pH 8·0-க்கு மேலில்லை. மெத்தின் ஆரஞ்சின் நிறம் ஆரஞ்சு, எனவே pH$\geqslant$4·4, மெத்தில் ரெட்டின் மஞ்சள் நிறம் pH$\geqslant$6·2 என்பதும், பீனல் ரெட் மஞ்சளாவதால் pH 6·8-க்கு குறைவாயிருக்க வேண்டும் என்பதும் தெரிகின்றன; எனவே pH 6·2 — 6·8 என்ற அளவெல்லையில் இருக்க வேண்டும்; எல்லா நிறங்காட்டிகளையும் எப்போதும் பயன்படுத்த வேண்டியதில்லை என்பது உணரத்தக்கது. சான்றாக இத்தருவாயில் மெத்தில் ஆரஞ்சு, பினுப்தலினுடைய சோதனைகள் தேவையற்றவை; சோதனைகளை தைமால் புளுவிலிருந்து தொடங்குவது ஏற்றதாகும். ஏனென்றால் சிவப்பு நிறம் (pH$<$1·2 திறன் மிகுந்த அமிலக் கரைசல்) அல்லது நீல நிறம் (pH$\geqslant$9·6 திறன் மிகுந்த

காரக் கரைசல்) தோன்றினால் மேற்பட்ட சோதனைகள் தேவைப் படாது.

ஒரு நிறம் காட்டி அளவெல்லையின் நடுவில் ஒரு நிறத்தைக் கொடுக்குமானால் கரைசலின் pH அந்நிறங்காட்டியின் அளவெல்லையின் இடைப்பட்டுள்ளது என்று பொருள். உதாரணமாக தைமால்புளூ பச்சை நிறத்தை கொடுத்தால் (நீலமும் மஞ்சளும் சேர்ந்தால் பச்சை தோன்றும்) pH = 8·0-க்கும் 9·6-க்கும் இடைப்பட்டதாக சுமார் 9 இருக்கும் என்று முடிவு கட்டலாம். பினுப்தலின் ஆழ்ந்த சிவப்பிற்குப் பதில் இலேசான ஊதா நிறத்தைக் கொடுத்தால் இதே முறையில் ஊகிக்கலாம்.

நிறங்காட்டிகளின் கரைசல்களுக்குப்பதில் அதையொத்த நிறங்காட்டித் தாள்களுடன் அறிய வேண்டிய கரைசல் சிறிதளவை ஒரு கண்ணாடிக் குச்சியால் சேர்த்து நிறத்தை அறிய வேண்டும். ஆனால் நிறம் மங்கலாகவுள்ளது. காகிதம் கரைபொருளை பறப்புக் கவர்ச்சியால் ஏற்பதால் நிறம் ஓரளவு மாற்றம் அடைகிறது.

முன்பு விவரிக்கப்பட்ட பல நிறங்காட்டிகளை பயன்படுத்துவதற்குப்பதில் பொது மூல நிறங்காட்டிகளை (universal indicators) பயன்படுத்துவது மிகவும் ஏற்றதாகும். இவைகள் நிறங்காட்டிகளின் கலவைகள். இவைகளின் pH அளவெல்லை அகன்றது.

சான்றாக கோல்தாபின் (Kolthoff) பொது மூல நிறங்காட்டி (சோவியத் வினைப்பொருள் தொழிற்சாலையால் தயாரிக்கப்பட்ட) 5 நிறங்காட்டிகளைக் கொண்ட கலவையாகும். இதன் நிறம் pH 2 முதல் 10 வரை பின்வருமாறு மாறுகிறது.

pH	நிறம்
2 (அதற்கு குறைவு)	சிவப்பு—ஊதா
3	சிவப்பு—ஆரஞ்சு
4	ஆரஞ்சு
5	மஞ்சள்—ஆரஞ்சு
6	எலுமிச்சை மஞ்சள்
7	மஞ்சள்—பச்சை
8	பச்சை
9	நீலப்பச்சை
10 (அதற்கு மேல்)	செங்கரு நீலம்

இந் நிறங்காட்டியை கரைசலாகப் பயன்படுத்தலாம்; இதன் ஒரு சொட்டை பீங்கான் கிண்ணத்தில் 1–3 சொட்டுக்கள் அறிய வேண்டிய கரைசலுடன் சேர்க்க வேண்டும். அல்லது பொதுமூல நிறங்காட்டியில் செறிவிக்கப்பட்ட தாளை* உலர்த்தி பயன்படுத்தலாம். பல pH அளவுகளில் உண்டாகும் நிறத்தை காட்டும் நிற அளவீடு (colour scale) இத்தாளுடன் கொடுக்கப் பட்டுள்ளது. நிற அளவீடு இல்லையென்றால் தாங்கல் கரைசல்கள் பலவற்றை தயார் செய்ய வேண்டும். இவற்றுடன் அறிய வேண்டிய கரைசலையும்** பொது மூல நிறங்காட்டியால் சோதிக்க வேண்டும்.

பல சிக்கலான முறைகளை பயன்படுத்தி கரைசல்களின் pH-ஐ 0·2 அலகுக்கு சரியாக நிற அளவியலில் நிர்ணயிக்கலாம்; இதற்கு பயன்படும் செய்முறை பருமனறி பகுப்பாய்வு புத்தகங் களில் விளக்கப்பட்டுள்ளது.

கரைசல்களை தயாரிக்க பயன்படுத்திய வாலை வடிநீர் முழுத் தூய்மையானது அல்ல; இதில் காற்றிலிருந்து உறிஞ்சப்பட்ட CO_2, கொள்கலத்தின் கண்ணாடியிலிருந்து கரைந்த Na_2SiO_3 போன்ற பொருள்கள் உள்ளன என்பதை pH நிர்ணயித்தலின் முடிவுகளை பொருள் படுத்தும்போது கணக்கிலெடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். ஆகையால் சோதனையால் நிர்ணயிக்கப்பட்ட நீரின் pH கொள்கை ரீதியாக கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பான 7-டன் ஒத் திருக்காது, இது பொதுவாக குறைவாயுள்ளது (5–6). இந்நீரை பயன்படுத்தி NaCl, KNO_3 போன்ற நடுநிலை உப்புக்களின் கரை சலைத் தயாரித்தால், அக்கரைசல்களின் pH 7 இருக்காது. நீரின் pH-தான் (5–6) இருக்கும்.

சரியான நடுநிலைக் கரைசல் தேவைப்பட்டால் நீரை நடு நிலைப் படுத்தி pH-ஐ 7 ஆக்கி பயன்படுத்தலாம். அல்லது நீரை நீண்ட நேரம் கொதிக்க வைத்து CO_2 நீக்கப்பட்ட நீரைப் பயன்படுத்தலாம். குளிர வைக்கும்போது CO_2 மீண்டும் உறிஞ்சப்படுவதை தடுக்க கொள்கலனை ஒரு அடைப்பானால் மூடு. சோடாச் சுண்ணாம்பு (நீற்றிய NaOH, CaO கலவை)

---

* D.I. மெண்டலீப் அனைத்து ஒன்றிய வேதியியல் கழகத்தின் ரீகா ஆய்வுக்கூடம் pH அளவெல்லை 1–10 உடைய பொது மூல நிறங்காட்டி தாளை விற்கிறது.

** பொது மூல நிறங்காட்டிகள். மற்ற நிறங்காட்டிகள் ஆகியவற்றின் இயைபு, தயாரிக்கும் முறை பற்றிய முழு விவரங்கள் பிற்சேர்க்கை VII.இல் தரப்பட்டுள்ளன.

கலவை கொண்ட குழாயை அடைப்பானில் பொருத்து. காற்று இக்குழாய் மூலம் செல்லும்போது CO_2-ஐ NaOH-ம் CaO-ம் உறிஞ்சிக்கொண்டு திண்ம Na_2CO_3-ம் $CaCO_3$-ம் உண்டாகின்றன. உப்புக் கரைசல்களையும் இம்மாதிரியே CO_2-லிருந்து பாதுகாத்து கணக்கிடப்பட்ட pH 7 இருக்கும்படி செய்ய வேண்டும். கரைசலை நீண்ட காலம் சேமித்து வைத்திருந்தால் pH அதிகரிக்கிறது. ஏனென்றால் கண்ணாடியிலுள்ள கரையும் சிலிக்கேட்டுகள் நீரில் கரைந்து விடுகின்றன. இந்த சிலிக்கேட்டுகள் நீராற்பகுப்பினால் காரவினை உடையவைகளாயுள்ளன. இதைத் தடுக்க கொள்கலத்தில் உட்பக்கம் பாரபின் மெழுகை பூசவேண்டும்.

இந்த முன்னெச்சரிக்கைகள் பல சில சிக்கல்களை உண்டாக்குகின்றன. ஆனால் இவைகள் அரிதாகத்தான் நடைமுறையில் பயன்படுகின்றன. ஏனென்றால் பல தருவாய்களில் இதனால் சிறப்பான நன்மைகள் ஏதும் உண்டாவதில்லை. மேற்கண்ட காரணங்களால் நடுநிலைக்கரைசல்கள் சோதனைகளால் நிர்ணயிக்கப்பட்ட pH கொள்கை ரீதியாக கணக்கிடப்பட்ட pH= 7-டன் சமமாயிருக்காது என்பதை நினைவுபடுத்திக்கொள்வது போதும்.

வினாக்களும்—கணக்குகளும்

1) $CO+H_2O \rightleftharpoons H_2+CO_2$ மீளும் வினையின் சமநிலையில் H_2,CO_2 ஆகியவற்றின் செறிவை கண்டுபிடி. CO_2, H_2O ஆவி செறிவுகள் முறையே 1 மோல்/லிட்டர், 10 மோல்கள்/லிட்டர். எத்தனை சதவீதம் CO,CO_2-ஆக மாறியுள்ளது என்று கணக்கிடு. (K=1)

விடை : ~ 0·9 M ; 90%

2) வாயுக்கலவையிலுள்ள அ) ஹைட்ரஜன் ஆ) அம்மோனியாவின் செறிவை உயர்த்தினால் $N_2+3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. இவ்வினையின் சமநிலை எத்திசையில் நகர்த்தப்படுகிறது என்று கூறு.

3) மேற்கண்ட வினைகளின் வாயுக்கலவைகளை அழுத்தி கன அளவை பாதியாக்கினால் சமநிலை மாறுமா? அப்படியென்றால் எத்திசையில் நகர்த்தப்படுகிறது.

4) 0·5 N ∴பார்மிக் அமிலக்கரைசலின் பிரிகை வீதத்தை கணக்கிடு. இதன் H^+ அயனிச் செறிவு 0 01 கி. அயனி/லிட்டர்.

விடை : $\alpha = 0{\cdot}02$ (2%)

5) ஹைட்ரோசயனிக் அமிலத்தை HCN நீருடன் விளாவும்போது அதன் பிரிகை வீதமும், பிரிகை மாறிலியும் மாறுமா ?

6 நான்காம் கணக்கின் தரவுகளிலிருந்து 1N ∴.பார்மிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியையும பிரிகை வீதத்தையும் கணக்கிடு.

விடை : $K = \sim 2\times10^{-4}$; $\alpha = 0{\cdot}014$ (1·4%)

7) 0·1 மோல் NH_4Cl/லிட்டர் கொண்ட 0·05N. NH_4OH கரைசலின் ($K= 1{\cdot}8\times10^{-5}$) OH^- அயனிச் செறிவைக் கண்டுபிடி. NH_4Cl இருப்பதால் இதன் செறிவு எவ்வளவு குறைக்கப்படுகிறது? அயனிகளின் வினைத்திறன் குணகத்தை ஒதுக்கி தோராயமான கணக்கீடு செய்க.

விடை : $[OH^-]=9\times10^{-6}$ கி. அயனி/லிட்டர்; 0·1 மோல்/லிட்டர் NH_4Cl முன்னிலையில் OH^- அயனிச் செறிவு 105 மடங்கு குறைக்கப் படுகிறது.

8) ஒரு லிட்டர் கரைசலில் பின்வரும் அளவு பொருள்கள் உள்ளன. இக்கரைசல்களின் அயனித்திறன்களை கணக்கிடு.

அ) 0·1 மோல் KCl ஆ) 0·1 மோல் K_2SO_4 இ) 0·1 மோல் $MgSO_4$
ஈ) 0 1 மோல் $AlCl_3$. உ) 0·01 மோல் K_2SO_4+0·01 மோல் $Al_2(SO_4)_3$

விடை : அ) 0·1 ஆ) 0·3 இ) 0·4 ஈ) 0·6 உ) 0·18

9) 0·02 N $CaCl_2$ கரைசலிலுள்ள Ca^{++},Cl^- அயனிகளின் வினைத்திறன் களைக் கணக்கிடு.

விடை : $^aCa^{++} = 0{\cdot}0054$; $^aCl^- = 0{\cdot}0172$

குறிப்பு : இக்கணக்கை தீர்க்க கரைசலின் அயனித்திறனை முதலில் கணக்கிடு. பின்னர் Ca^{++}, Cl^- அயனிகளின் வினைத்திறன் குணகங்களை அட்டவணை 6-லிருந்து குறுக்கிட்டு கண்டுபிடி.

10 0·1 செறிவுள்ள NH_4Cl கொண்ட 0·05 N NH_4OH கரைசலின் OH^- அயனி வினைத்திறனை கண்டுபிடி. இதை அம்மோனியம் உப்பு இல்லாத போது உள்ள அயனிகளின் வினைத்திறனோடு ஒப்பிடு. அம்மோனியம் உப் பால் $^aOH^-$ எவ்வாறு மாறுகிறது? இம்முடிவை தோராயமாக கணக்கிடப் பட்டதுடன் ஒப்பிடு. (கணக்கு 7-ஐ பார்க்க).

விடை : $^aOH^-=1{\cdot}15\times10^{-5}$ 0·1N செறிவுள்ள அம்மோனியம் உப்பு உள்ளபோது $^aOH^-$-ஐ 82 மடங்கு குறைக்கிறது.

11) பின்வரும் கரைசல்களின் pH-ஐ கணக்கிடு.

அ) 2×10^{-4} கி. அயனி/லிட்டர்

ஆ) 0·008 கி. அயனி OH^-/லிட்டர்.

12) இரண்டு கரைசல்களின் pH பின்வருமாறு உள்ளன. அ) 2·63 ஆ) 12·45 இவைகளின் H^+, OH^- அயனிகளின் செறிவுகளை கணக்கிடு.

விடை : அ) $[H^+]=2.34\times10^{-3}$; $[OH]=4{\cdot}27\times10^{-12}$

ஆ) $[H^+]=3{\cdot}54\times10^{-13}$; $[OH^-]=2{\cdot}82\times10^{-2}$

13) அ) 0·005 N HCl ஆ) 0·015 N KOH கரைசல்களின் pH-ஐ கணக்கிடு.

விடை : அ) 2·30 ஆ) 12·18

14) அ) *0·02*N CH_3COOH கரைசல் *ஆ) 3·8×10*$^{-2}$M CO_2 பூரிதக் கரைசல் (*20°*-இல்). *இ) 0·05*N NH_4OH கரைசல்களின் pH-ஐ கணக்கிடு.

விடை ; *அ) 3·22* *ஆ) 3·89* *இ) 10·98*

15) HCl, KOH கரைசல்களை *100* மடங்கு விளாவிஞல் pH-இல் ஏற்படும் மாற்றம் யாது ?

16) அ) 0·001 மோல் NaOH *ஆ) 0·001* மோல் HCl-ஐ ஒரு லிட்டர் 10^{-5} N. NaOH கரைசலுடன் சேர்த்தால் pH-இல் ஏற்படும் மாற்றங்களை கண்டுபிடி.

விடை : *அ) ~2* அதிகரிக்கிறது. *ஆ) ~6* அதிகரிக்கிறது.

17) ஒரு லிட்டர் கரைசலில் *0·056* மோல் NH_4OH-ம் *0·1* மோல் NH_4Cl-ம் உள்ளன. இதன் pH-ஐ கண்டுபிடி. ஒரு லிட்டர் கரைசலுக்கு அ) *0·001* மோல் NaOH *ஆ) 0·001* HCl சேர்க்கும்போது pH-இல் ஏற்படும் மாற்றம் எவ்வளவு ? (முடிவுகளை முன் கணக்கின் விடையுடன் ஒப்பிடு).

விடை : p*H*=9 00 *அ) 0·01* அதிகரிக்கிறது.
ஆ) 0·01 குறைகிறது.

18) பின்வரும் தாங்கல் கலவைகளின் p*H*-ஐ கணக்கிடு.

அ) 0·01M CH_3COOH+0·01M CH_3COOK;

ஆ) 0·01M CH_3COOH+0·5M CH_3COOK;

இ) 0·5M CH_3COOH+0·01M CH_3COOK.

விடை : *அ)* 4·73 *ஆ)* 6·43 *இ)* 3·03

19) ஒரு ஃபார்மேட் தாங்கல் கலவை தயாரிக்க 100 மி லி. 23N ஃபார்மிக் அமிலம் 3 மி. லி. 15N NH_4OH கரைசலுடன் கலக்கப்பட்டது. இக்கலவையின் pH-ஐ கணக்கிடு.

விடை : pH=2·05

20) 0·05 மோல் HCl, 0·05 மோல் NaOH-ஐ தனித்தனியே *அ)* 0·2N அசிட்டேட் தாங்கல் கலவையுடனும் ஆ) 0·1N அசிட்டேட் தாங்கல் கலவையுடனும் சேர்க்கும்போது ஏற்படும் pH மாற்றங்கள் யாவை ?

விடை : *அ) H*Cl-டன் 0·22 குறைகிறது, NaOH-டன் அதே அளவு அதிகரிக்கிறது;

ஆ) HCl-டன் 0·48 குறைகிறது, NaOH-டன் அதே அளவு அதிகரிக்கிறது.

21) 0·2N, 0·1N அசிட்டேட் தாங்கல் கலவைகளின் தாங்கல் திறன்களைப்பற்றி 20-ஆம் கணக்கின் விடைகளிலிருந்து என்ன முடிவுகளைப் பெறலாம் ?

22) pH 2·25 உள்ள ஃபார்மேட் தாங்கல் கலவை தயாரிக்க HCOOH, அதன் உப்பான HCOONa ஆகியவற்றின் செறிவுகள் எவ்விகிதத்தில்

இருக்க வேண்டும் என்று கண்டுபிடி. இந்த தாங்கல் கலவை போதுமான அளவு திறனுள்ளதாக இருக்குமா ?

விடை : C அமிலம்; C உப்பு 31·6

23) pH 4·0 உள்ள தாங்கல் கலவை தயாரிக்க 100 மி.லி. 2N CH_3COOH-டன் எவ்வளவு மி. லி. 0·5N CH_3COONa-ஐ சேர்க்க வேண்டும்?

விடை : ~ 74·5 மி. லி.

தொகுதி I-இன் எதிர் அயனிகளுக்கான வினைகளும் பகுப்பாய்வு செய்முறையும்

18. தொகுதி I-இன் எதிர் அயனிகளுடைய பொதுப் பண்புகள்

பொட்டாசியம், சோடியம், மக்னீசியம் போன்ற உலோகங் களின் அயனிகள், அம்மோனியம் அயனி NH_4^+ முதலியன தொகுதி I-ஐ சார்ந்த எதிர் அயனிகள். இவைகளின் பெரும்பா லான உப்புக்கள் நீரில் கரையக்கூடியவை. இவைகளின் சல்பைடு கள், ஹைட்ராக்சைடுகள், கார்பனேட்டுகள், குளோரைடுகள் ஆகியற்வறின் கரைதிறன் (நீரில்) பகுப்பாய்வில் சிறப்பான முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது. ஏனென்றால் இதனால்தான் தொகுதி I-ஐ மற்ற தொகுதிகளினின்று பிரித்து அறிய முடிகிறது.

இந்த உப்புக்கள் கரையக் கூடியவைகளாயிருப்பதால் தொகுதி I-இன் எதிர் அயனிகள் மற்ற தொகுதி வினைப்பொருள் களால் (அதாவது HCl, H_2S $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$) வீழ்படி வடைவதில்லை. மற்ற தொகுதியின் எதிர் அயனிகள் கரையா உப்புக்களாக வீழ்படிவடைந்தாலும் இவைகள் கரைசலிலேயே உள்ளன. தொகுதி I-இன் நான்கு எதிர் அயனிகளையும் ஒருங்கே வீழ்படிவடையச் செய்யும் தொகுதி வினைப்பொருள் ஏதும் இல்லை, மற்ற தொகுதிகளின் எதிர் அயனிகள் K^+, Na^+, Mg^{++} அயனி களைக் கண்டுபிடிப்பதில் குறுக்கிடுவதால் முறைப்படுத்திய பகுப் பாய்வில் மற்ற எல்லா எதிர் அயனிகளையும் கரைசலிலிருந்து நீக்கிய பின்னரே இந்த அயனிகள் கண்டறியப்படுகின்றன.

பொட்டாசியம் சோடியம் உலோகங்கள் தனிம வரிசை அட்டவணையின் முதல் தொகுதியைச் சார்ந்தவை. இவைகள் கார உலோகங்கள் எனப்படும். இவைகள் அறை வெப்ப நிலை யிலேயே நீரை துரிதமாக சிதைக்கின்றன. ஹைட்ராக்சைடுகள் தோன்றுகின்றன, ஹைட்ரஜன் வெளிவிடப்படுகிறது. சான்றாக,

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2 \uparrow$$

இவைகள் வன்காரங்கள் ஆகும். அவைகள் பெரும்பாலும் முழுதும் நீர்க்கரைசல்களில் அயனிகளாகி விடுகின்றன. ஆகையால் வீரியமிக்க அமிலத்தின் சோடியம், பொட்டாசியம் உப்புக்கள் நீராற்பகுப்பு அடைவதில்லை.* அவைகளின் கரைசல்கள் நடுநிலைத்தன்மை உடையவை. இக்கரைசல்களின் pH அக்கரைசல்களைத் தயாரிக்க பயன்படுத்திய நீரின் pH-ஐ பொருத்துள்ளது. வீரியம் குறைந்த அமிலங்களின் பொட்டாசியம் சோடியம் உப்புக்கள் கணிசமான அளவு நீராற்பகுப்பு அடைகின்றன, அவைகளின் கரைசல்கள் காரத்தன்மை உடையவை ($pH > 7$).

அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு, NH_4OH (வழக்கமாக அம்மோனியா என்று சுருக்கமாகச் சொல்லப்படுவது) ஒரு வீரியம் குறைந்த காரம். இதன் 1N கரைசலின் பிரிகை வீதம் 0·4%. எனவே வீரியம் மிகுந்த அமிலங்களின் அம்மோனியம் உப்புக்கள் அமில வினையுடையவை ($pH < 7$).

சான்றாக 1N NH_4Cl கரைசலின் pH 4·6.

மந்த வாயுக்களின் (inert gases) ஷெல்களைப்போல் K^+, Na^+, Mg^{++} அயனிகள் முழுமையடைந்த ஷெல்களை அதாவது எட்டு அல்லது இரண்டு எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டுள்ளன. தொகுதி I-இன் எதிர் அயனிகளான Li^+, Rb^+, Cs^+ ஆகியவற்றையும் இவற்றோடு சேர்த்துக்கொள்ளலாம். Mg^{++} அயனி மற்ற அயனிகளினின்று (தொகுதி I) வேறுபட்டுள்ளது. இது தனிம வரிசை அட்டவணையில் II தொகுதியைச் சார்ந்தது. இது பகுப்பாய்வு தொகுதிகள் I, II-க்கு இடைப்பட்டது. எனவே எந்த ஒன்றிலும் இதைச் சேர்க்கலாம். இரண்டாம் தொகுதி எதிர் அயனிகளைப் போல் Mg^{++}-இன் கார கார்பனேட்டும்** $Mg(OH)_2CO_3$ சுமாராக நீரில் கரையக்கூடியது. எனினும் இது அம்மோனியம் உப்புக்களில் கரைகிறது. இரண்டாம் தொகுதி எதிர் அயனிகள் அம்மோனியம் குளோரைடின் முன்னிலையில் அம்மோனியம் கார்ப

---

* 43, 44-ஆம் பகுதிகளின் நீராற்பகுப்பு விவாதிக்கப்பட்டுள்ளது.

* கார உப்புக்களில் உலோக அயனிகள், அமில உறுப்புகள் (நடுநிலை உப்புக்களைப்போல்) மட்டுமல்லாது காரங்களுக்குரிய ஹைட்ராக்சில் தொகுதியும் உள்ளது. நடுநிலை உப்புக்கள் நீராற் பகுப்பு அடைவதால் கார உப்புக்கள் உண்டாகின்றன.

(உ-ம்) $MgCl_2 + H_2O \rightleftharpoons MgOH\,Cl + HCl$.

முழு விவரங்களுக்கு பகுதி 43 பார்க்க.

னேட்டால் வீழ்படிவடைவதால் Mg^{++} வீழ்படிவு அடையாமல் முதல் தொகுதி அயனிகளுடன் கரைசலில் உள்ளது. எனவே இது முதல் தொகுதியில் தக்கவாறு ஆராயப்படுகிறது.

19. K^+ எதிர் அயனியின் வினைகள்

எதிர் அயனி K^+-ஐ கண்டறிவதற்கான ஒரு சில வீழ்படிவு வினைகள் உள்ளன. முக்கியமானவைகள் கீழே விவரிக்கப் பட்டுள்ளன.

1. டார்டாரிக் அமிலம், $H_2C_4H_4O_6$, இதன் சோடியம் உப்பு, சோடியம் ஹைட்ரஜன் டார்ட்டிரேட்டுடன் ($NaH\ C_4\ H_4\ O_6$) பொட்டாசியம் உப்புக்கரைசல்கள் $KH\ C_4\ H_6\ O_6$-ஐ வெண்ணிற படிக வீழ்படிவாகக் கொடுக்கின்றன. இவ்வினையை விரிவாக ஆராயலாம். டார்டாரிக் அமிலம் வீரியம் குறைந்தது. இதன் மூலக்கூறில் ஆறு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் உள்ளன. ஆனல் இரண்டுதான் H^+ அயனிகளாக பிரியத்தக்கவை. எனவே இது *இருகாரத்துவ (dibasic) அமிலம். இது அமில உப்பையும் நடுநிலை உப்பையும் கொடுக்கக்கூடியது. நடுநிலை உப்புக்களான பொட்டாசியம், சோடியம் டார்ட்டிரேட்டுகளும் $K_2C_4H_4O_6$, $Na_2C_4H_4O_6$ சோடியம் ஹைட்ரஜன் டார்ட்டிரேட்டும் நீரில் நன்கு கரையக்கூடியவை. ஆனல் பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் $KHC_4H_4O_6$ டார்ட்டிரேட்டின் கரைதிறன் குறைவு. இவ்வுப்பு உண்டாவதைக் கொண்டுதான் K^+ அயனி கண்டறியப்படு கிறது. பொட்டாசியம் குளோரைடுடன் நிகழும் வினை பின்வரும் சமன்பாட்டால் காட்டப்படுகிறது.

$$KCl + NaHC_4H_4O_6 = \downarrow KHC_4H_4O_6 + NaCl$$

மற்ற பொட்டாசியம் உப்புக்களும் இதே முறையில் வினைப் படுகின்றன.

$$K_2SO_4 + 2NaHC_4H_6O_6 = \downarrow 2KHC_4H_4O_6 + Na_2SO_4$$

K^+, $HC_4H_4O_6^-$ அயனிகள் வினையில் ஈடுபடுவதால் இது எதிர்பார்க்க வேண்டிய ஒன்றுதான். எனவே மற்ற அயனிகளை

---

* இதில் இரண்டு COOH தொகுதிகள் இருப்பதால்தான் இதன் காரத்துவம் இரண்டாக உள்ளது. இதை இதன் அமைப்பு வாய்பாட்டி லிருந்து அறியலாம்.

CHOH—COOH | CHOH—COOH	இத்தகைய சேர்மங்கள் பிரிகையுறும்போது கார் பாக்சில் தொகுதியிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக் கள் அயனிகளாக வெளியேறுகின்றன.

சமன்பாட்டிலிருந்து நீக்கிவிடலாம். வினையின் அயனிச் சமன் பாட்டை நாம் இவ்விதம் அடைகிறோம்.

$$K^+ + HC_4H_4O_6^- = KHC_4H_4O_6$$

இவ்வினையை பின்வருமாறு சோதனை முறையில் ஆராய்க. ஒரு சோதனைக் குழாயில் கால்பாகம் KCl கரைசலை எடுத்துக் கொண்டு சுமாராக அதே கன அளவு வினைப்பொருளை ($NaHC_4H_4O_6$) சேர். வீழ்படிவு தோன்றவில்லையானால் சோதனைக்குழாயின் உட்பக்கத்தை ஒரு கண்ணாடிக் குச்சியால் உரசு: சுமாராக கரையும் பொருள்கள் தோன்றும் வினைகளில் மிகத் தெவிட்டிய கரைசல் உண்டாகிறது. தரப்பட்ட சூழ்நிலையில் பூரிதக் கரைசல் உண்டாவதற்கு மேல் மிகையான அளவு கரை பொருளை அத்தகைய கரைசல்கள் கொண்டுள்ள போதிலும் வீழ்படிவைக் கொடுக்காமல் அவைகள் நெடுநேரம் அப்படியே இருக்கக்கூடும். தேய்த்தல், குலுக்கல் போன்ற முறைகளால் வீழ்படிவடைதலை தூண்டலாம்.

$KHC_4H_4O_6$ வீழ்படிவை அடைந்த பின்னர் அதன் பண்புகளை ஆராயலாம். உறுதிப்படுத்தும் சோதனைகளுக்கும், இவ்வினை நிகழும் சூழ்நிலையை விளக்கவும் இது தேவைப்படுகிறது.

இவ்வீழ்படிவு படிகத்தன்மையுள்ளது என்பதை முதலில் உறுதிப்படுத்துவோம். சோதனைக்குழாயை மூடிக்கொண்டு மேலும் கீழும் ஆட்டு. அடியிலும் பக்கங்களிலும் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் $KHC_4H_4O_6$ படிகங்களை நோக்கு. இச்சூழ்நிலையில் தூள் (amorphous) போன்ற வீழ்படிவுகள் (மிக நுண்ணிய படிகங்களைக் கொண்ட வீழ்படிவுகளும்) கண்ணாடியிலிருந்து பிரிந்து விடுகின்றன.

வெப்பம், அமிலங்கள், காரங்கள் ஆகியவற்றால் வீழ்படிவு அடையும் மாற்றங்களை சோதித்துப் பார். சோதனைக்குழாயை குலுக்கி அதிலுள்ளதை நான்கு பாகங்களாகப் பிரித்து நான்கு சோதனைக்குழாய்களில் எடுத்துக்கொள். முதல் சோதனைக் குழாயை சூடு செய், இரண்டாவதுடன் வீரியமிக்க காரத்தை (NaOH அல்லது KOH) சேர், மூன்றாவதுடன் வீரியமிக்க அமிலத்தை (HCl போன்றதை) சேர், நான்காவதோடு CH_3COOH போன்ற வீரியம் குறைந்த அமிலத்தை சேர். எல்லா சோதனைக் குழாய்களிலுள்ளவைகளையும் நன்கு குலுக்கு. நான்காவது குழாய் தவிர மற்றவைகளில் வீழ்படிவு கரைந்து விடுகிறது. வீரியம் மிகுந்த அமிலங்கள், காரங்களுடன் நிகழும் வினைகளை பின்வரும் சமன்பாட்டால் அறிந்துகொள்ளலாம்.

$$KHC_4H_4O_6 + HCl = KCl + H_2C_4H_4O_6$$

$$KHC_4H_4O_6 + KOH \Rightarrow K_2C_4H_4O_6 + H_2O$$

$$KHC_4H_4O_6 + NaOH = KNaC_4H_4O_6 + H_2O$$

ஆகவே $KHC_4H_4O_6$ வீழ்படிவு வெண்மையான படிகப் பொருள், சூடான நீரிலும், வீரியமிக்க அமிலங்களிலும் காரங்களிலும் கரைகிறது. ஆனல் வீரியம் குறைந்த அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைவதில்லை. மிக அதிக அளவு நீரில் $KHC_4H_4O_6$ கரையும் என்பது கவனிக்க வேண்டியதாகும். இவ்வினையின் நுட்பத்தன்மை மிகக் குறைவாக உள்ளது. (விளாவுதல் எல்லை 1:1000) வீழ்படிவின் இந்த பண்புகள் சோதனையின் சூழ்நிலைகளை நிர்ணயிக்கின்றன.

உதாரணமாக சூடான கரைசல், அமிலக்கரைசல் அல்லது காரக்கரைசலிலிருந்து $KHC_4H_4O_6$-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்ய இயலுமா என்று பார். இதைச் செய்ய பொட்டாசியம் உப்புக் கரைசலுடன் வீரியமிக்க அமிலம் அல்லது காரத்தை சேர். பின்னர் கரைசலில் K^+ அயனி உள்ளதா என்று கண்டுபிடி. இச்சோதனை நிகழ்கிறதா?

கரைசலில் K^+ அயனிச் செறிவு குறைவாக இருந்தால் $KHC_4H_4O_6$ வீழ்படிவடையாது; சோதனை மீண்டும் தோல்வியுறுகிறது.

$NaHC_4H_4O_6$ உதவியால் K^+-ஐ கண்டறிவதற்கு பின்வரும் நிபந்தனைகள் பூர்த்தி செய்யப்படுதல் வேண்டும் என்பது மேற்கண்ட சோதனைகளினுடைய முடிவுகளின் சுருக்கமான கருத்தாகும்;

அ) K^+ அயனிச் செறிவு போதுமான அளவு அதிகமாயிருக்க வேண்டும்;

ஆ) வினையை குறைவான வெப்ப நிலையில் நிகழ்த்த வேண்டும்.

இ) அறியப்பட வேண்டிய கரைசல் நடுநிலையாக இருக்க வேண்டும்.

பகுப்பாய்வில் இவ்வினைக்கான நிபந்தனைகளை சரிசெய்ய வேண்டியிருக்கும். சான்ருக கரைசல் மிகவும் நீர்த்ததாயிருந்தால் அதிலுள்ள பெரும்பான்மையான நீரை ஆவியாக்கிக் கரைசலை செறிவுபடுத்தலாம். கரைசல் அமிலத்தன்மையோ

காரத்தன்மையோ பெற்றிருந்தால் அதை நடுநிலைப்படுத்தலாம். காரக்கரைசல்களை சோதனைச்சாலையில் கிடைக்கக்கூடிய ஏதாவதொரு அமிலத்தினுல் நடுநிலைப்படுத்தலாம். இதற்கு அசிட்டிக் அமிலம் மிகவும் ஏற்றது. ஏனென்றுல் இது மிகையாக இருந்தாலும் $KHC_4H_6O_6$ வீழ்படிவடையும்போது குறுக்கிடாது. அமிலக் கரைசல்களை NaOH-ஆல் நடுநிலைப்படுத்த வேண்டும். KOH-ஐ இங்கு பயன்படுத்த இயலாது என்பது தெரிந்ததே. ஏனென்றுல் அறியப்பட வேண்டிய அயனியையே இது உட்புகுத்துகிறது.

முன்பு கூறியதுபோல் $NaHC_4H_4O_6$-க்கு பதிலாக $H_2C_4H_6O_6$ டார்டாரிக் அமிலத்தை பயன்படுத்தலாம். K^+ அயனியை கண்டறியும்போது உண்டாகும் பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் டார்ட்ரேட் தோன்றுவதற்கு காரணமாயுள்ள $HC_4H_4O_6^-$ அயனியை டார்டாரிக் அமிலமும் பிரிகையின்போது முதற்படியில் கொடுக்கிறது.

$$H_2C_4H_4O_6 \rightleftharpoons H^+ + HC_4H_4O_6^-$$

எனினும் வினைநடைபெறும் போதே வீரியமிக்க அமிலமும் கரைசலில் தோன்றுகிறது.

$$KCl + H_2C_4H_4O_6 \rightleftharpoons KHC_4H_4O_6 + HCl$$

$KHC_4H_4O_6$ வீழ்படிவு வீரியமிக்க அமிலங்களில் கரையக்கூடியது. எனவே அமிலம் உண்டாவதால் வினை பாதிக்கப்பட்டு மீளும் வினையாகிறது. இதை தவிர்ப்பதற்கு $H_2C_4H_4O_6$-ஐ பயன்படுத்தும்போது CH_3COONa-ஐயும்சேர்த்துக்கொள்ளவேண்டும். இச்சூழ்நிலையில் வீரியமுள்ள அமிலத்திற்குப் பதில் வீரியம் குறைந்த அமிலமான அசிட்டிக் அமிலம் தோன்றுகிறது. இது இவ்வீழ்படிவைக் கரைப்பதில்லை.

$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$$

மேற்கண்ட வினையின் மொத்தமான சமன்பாட்டைப் பெற இரண்டு சமன்பாடுகளையும் கூட்ட வேண்டும்.

$$KCl + H_2C_4H_4O_6 + CH_3COONa = \downarrow KHC_4H_4O_6 + NaCl + CH_3COOH$$

2. சோடியம் கோபால்டி நைட்டிரைட், $Na_3[Co(NO_2)_6]$. பொட்டாசியம் உப்புக்கரைசல்களுடன் $K_2Na[Co(NO_2)_6]$-ஐ மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாகக் கொடுக்கிறது. இவ்வினைப்பொருள்

மூவிணைதிறன் கோபால்டின் அணைவு உப்பாகும் (complex salt). இது பிரிகையுற்று $[CO(NO_2)_6]^{---}$ அயனிகளைக்கொடுக்கிறது. இது K^+, Na^+ அயனிகளுடன் வினைப்படுகிறது.

$$2K^+ + Na^+ + [CO(NO_2)_6]^{---} = \downarrow K_2Na[CO(NO_2)_6]$$

இவ்வினையைச் சோதனை மூலம் ஆராய்க. ஒரு சில சொட்டுகள் பொட்டாசியம் உப்புக்கரைசலுடன் சம கனஅளவு வினைப்பொருளைச் சேர். உடனே வீழ்படிவு உண்டாகவில்லையென்றால் கரைசலை வைத்திரு. பிரகாசமான மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு தோன்றுகிறது.

காரங்கள் இவ்வினையில் குறுக்கிடுகின்றன, இவைகளால் வினைப்பொருள் சிதைவுற்று பழுப்புநிற வீழ்படிவாக $CO(OH)_3$ உண்டாகிறது.

$$Na_3[CO(NO_2)_6] + 3NaOH = \downarrow CO(OH)_3 + 6NaNO_2$$

அமிலங்களில் $K_2N[CO(NO_2)_6]$ வீழ்படிவு $KHC_4H_4O_6$-ஐ விட குறைவாகக் கரைகின்றன. இருப்பினும் கரைசல் அமிலத் தன்மை உடையதாயிருப்பின் சோடியம் அசிட்டேட்டை சேர்ப்பது நல்லது. இது வீரியம் மிகுந்த அமிலத்தை வீரியம் குறைந்த அமிலத்தால் பதிலீடு செய்கிறது.

இவ்வினை $NaHC_4H_4O_6$-டன் நிகழ்த்தும் வினையைவிட நுட்பத்தன்மை வாய்ந்தது. (விளாவுதல் எல்லை சுமார் 1:13,000). ஆகையால் நடைமுறையில் இது K^+-ஐ கண்டறிவதற்கான தகுந்த சோதனையாகும். இருப்பினும் $Na_3[CO(NO_2)_6]$ விரைவில் சிதைவடைகிறது; பழுப்பு நிறத்திலிருந்து ஊதா நிறமாக (CO^{++} அயனியின் நிறம்) மாறுகிறது. கரைசல் ஊதாவாக மாறினால் K^+-ஐ கண்டறிவதற்கு இது தகுந்ததல்ல.

முறைப்படுத்தப்பட்ட தொகுதி பகுப்பாய்வில் ASO_4^{---}-ஐ ASO_3^{---}-ஆக ஒடுக்க சேர்க்கப்பட்ட அயோடைடு அயனிகள் இவ்வினையில் குறுக்கிடுகின்றன. $Na_3[CO(NO_2)_6]$ சிதைவுறுவதற்கு காரணமாயுள்ளன. எனவே I^- அயனிகள் இருந்தால் K^+-ஐ அறிவதற்கான கரைசலை 6N HNO_3 கரைசலுடன் சேர்த்து ஆவியாக்க வேண்டும். எஞ்சிய திண்மத்தை சீராக சுடவேண்டும். அயோடைடு அயனிகள் HNO_3-ஆல் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து தனிம அயோடினாக மாறி ஆவியாதலின்போது வெளியேறிவிடுகின்றன. எஞ்சிய உலர்ந்த திண்மத்தை நீரில் கரைத்து மேலே விவரிக்கப்பட்டதுபோல் K^+-க்கு சோதனை செய்யவேண்டும்.

3. குளோரோபிடாட்டினிக் அமிலம், $H_2[PtCl_6]$, பொட்டாசியம் உப்புக்களின் செறிவு மிகுந்த கரைசல்களுடன் மஞ்சள்நிற படிக வீழ்படிவை கொடுக்கிறது.

$$2K^+ + [PtCl_6]^{--} = \downarrow K_2[PtCl_6]$$

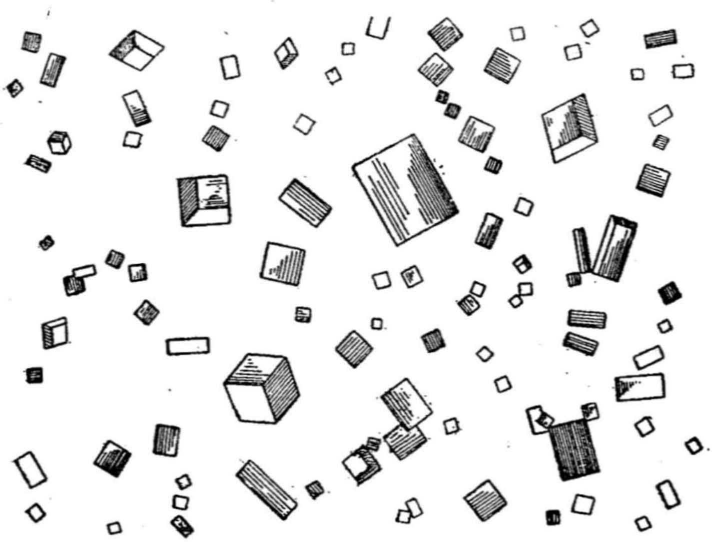
வீழ்படிவின் படிகங்களை நுண்நோக்கி மூலம் பார்த்தால் எண்முகிகளாயுள்ளன (octatredra). இத்தகைய வீழ்படிவுகள் NH_4^+, Cs^+, Rb^+ அயனிகளாலும் தரப்படுகின்றன.

4. பெர்குளோரிக் அமிலம், $HClO_4$, வெண்மையான வீழ்படிவாக பொட்டாசியம் பெர்குளோரேட்டைக் கொடுக்கிறது:

$$K^+ + ClO_4^- = \downarrow KClO_4$$

சூடுபடுத்தும்போது வீழ்படிவின் கரைதிறன் அதிகரிக்கிறது: எத்தில் ஆல்கஹாலை சேர்த்தால் கரைதிறன் பெரிதும் குறைகிறது.

5. நுண்படிக ஆய்வு முறை: ஒரு சொட்டு பொட்டாசியம் உப்புக்கரைசலை கண்ணாடித் தட்டில் எடுத்து மின்சாரத்தினுல்



படம் 6. $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$-இன் படிகங்கள்.

சூடுபடுத்தப்படும் தட்டின்மீது (சூடுபடுத்தும் சுருள்மீது அல்ல*) வைத்து ஆவியாக்கி உலரவை. கண்ணாடித் தட்டை குளிரவை. தட்டில் எஞ்சிய திண்மத்துடன் $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ வாய்பாடு உள்ள பொட்டாசியத்திற்கே உரிய சிறப்பு வினைப்பொருளின் ஒரு சொட்டைச் சேர், ஒரு நிமிடத்திற்குப் பிறகு படிகங்களை நுண்நோக்கியில் பார். கருப்பு அல்லது பழுப்பு நிறமுடைய டிரிபிள் நைட்ரைட்டின் $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$, தனிச் சிறப்பான கனசதுர படிகங்கள் தோன்றுகின்றன. இச்சோதனையால் K^+-ஐ 0·15 µg வரை கண்டறியலாம். விளாவுதல், எல்லை 1:6600. NH_4^+ அயனியும் இதையொத்த படிகங்களை தருகிறது. இவ்வினையில் குறுக்கிடுகிறது (இதை முயற்சி செய்து பார்). இவ்வினைப்பொருள் Na^+ அல்லது Mg^{++} அயனிகளுடன் படிகங்களை கொடுப்பதில்லை.

6. டைபிக்ரைல் அமைன்** (பொல்யுக்டோவ் வினைப் பொருள்) (Polucktov's reagent) K^+ அயனியுடன் ஆரஞ்சு சிவப்பு வீழ்படிவாக இதன் பொட்டாசியம் உப்பைக் கொடுக்கிறது. இச்சோதனையை சொட்டு முறையில் எளிதில் நிகழ்த்தலாம். பொட்டாசியத்திற்கு K^+ சோதனை செய்யவேண்டிய ஒரு சொட்டு நடுநிலைக்கரைசலை ஒரு காகிதத் துண்டில் எடுத்துக் கொண்டு அதனுடன் ஒரு சொட்டு வினைப்பொருள் சேர்க்கப் பட்டது.*** ஆரஞ்சு சிவப்புநிற பொட்டு தாளில் உண்டாகிறது. ஒன்றிரண்டு சொட்டுகள் 2N ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத் துடன் சேர்த்து நனைத்தாலும் நிறம் மாறவில்லை. அதிக செறி

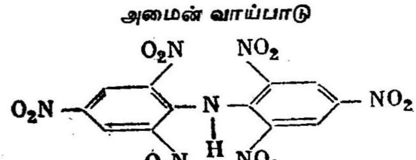
---

* ஆவியாக்கலுச்கு வாயு எரிகருவியையும் பயன்படுத்தலாம். கண்ணாடித் தட்டை சுடருக்கு மேல் உயரத்தில் வை (இல்லையென்றால் வீறல் விடும்) அல்லது கம்பி வலையின் ஓரத்தில் வை.

** டைபிக்ரைல் அமைன் கெக்ஸ நைட்ரோ டைபெனில் இதன் அம்மோனியம் உப்பையும் பயன்படுத்தலாம்.

வாணிப முறையில் அரென்ஷியா என்று பெயர்பெற்ற இது ஒரு சாயமாகும்.

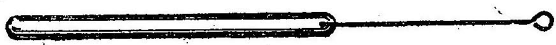
அமைன் வாய்பாடு



*** சொட்டுச் சோதனை முறை பின்னால் விவரிக்கப்பட்டுள்ளது.

வில் NH_4^+அயனி இருந்தால் அதுவும் வீழ்படிவை கொடுக்கிறது. எனவே இது இவ்வினையில் குறுக்கிடுகிறது.

7. சுடர் சோதனை. ஒரு கண்ணாடித் தண்டில் ஒரு மெல்லிய பிளாட்டினக் கம்பியை உருக்கி பிணைத்துவிடு. கம்பியின் மறு



படம் 7. பிளாட்டினக் கம்பியும் வளையமும்

முனையை ஒரு வளையம் மாதிரி வளை (படம் 7). கம்பி தூய்மையாக இருக்கிறதா என்று சோதித்துப்பார். எரிகருவியின் நிறமற்ற சுடரில் இதை வைத்தால் நிறம் எதையும் கொடுக்கக் கூடாது. நிறம் தோன்றினால் கம்பியை HCl கரைசலில் நனைத்து நிறம் மறையும்வரை சூடு செய். செஞ்சூட்டிலுள்ள கம்பியால் பொட்டாசியம் உப்பைத் (KCl ஏற்றது) தொட்டு சுடரில் காட்டு. தனிச் சிறப்புள்ள வெளிர் செங்கருநீல சுடரை நோக்கு: உலர்ந்த உப்பிற்குப் பதில் பொட்டாசியம் உப்புக் கரைசலில் ஒரு சொட்டு எடுத்துக்கொண்டு செய்யலாம், ஆனால் சோதனை அவ்வளவு சிறப்பாக இருக்காது.

20. எதிர் அயனி Na^+-இன் வினைகள்

பெரும்பாலான சோடியம் உப்புக்கள் நீரில் நன்கு கரைகின்றன. எனவே Na^+ அயனிகளுடன் நிகழ்த்தப்படும் வீழ்படிவு படுத்தும் வினைகள் ஒரு சிலதான். அவைகளில் மிக முக்கியமானவைகள் கீழே விவரிக்கப்பட்டுள்ளன.

1. பொட்டாசியம் டைஹைட்ரஜன் ஆண்டிமொனேட் KH_2SbO_4 (ஆர்த்தோ *ஆண்டிமொனிக் அமிலத்தின் பொட்டாசியம் உப்பு) சோடியம் உப்புக் கரைசலுடன் சோடியம் டைஹைட்ரஜன் ஆண்டிமொனேட்டை வெண்மையான வீழ்படிவாகக் கொடுக்கிறது.

$$NaCl + KH_2SbO_4 = \downarrow NaH_2SbO_4 + KCl$$

அல்லது

$$Na^+ + H_2SbO_4^- = \downarrow NaH_2SbO_4$$

* முன்பெல்லாம் இவ்வினைப்பொருள் $K_2H_2Sb_2O_7$ என்ற வாய்பாடுடைய பைரோ ஆண்டிமொனிக் அமிலத்தின் உப்பு என்று கருதப்பட்டது. $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot H_2O$ என்பது $2KH_2SbO_4$ என்பதுடன் ஒத்துள்ளதை நோக்கு.

இவ்வினையைச் சோதனை மூலம் ஆராய்க. வீழ்படிவு உடனே தோன்றவில்லையானால் சோதனைக்குழாயின் உட்பக்கத்தைக் கண்ணாடித் தண்டினால் தேய் (மிகத்தெவிட்டிய கரைசல் உண்டாவதால்).

NaH_2SbO_4 வீழ்படிவை ஆராய்க. அது படிகத்தன்மையது என்று நிரூபி. பின்வரும் நிபந்தனைகள் இவ்வினை நிகழ்வதற்கு பூர்த்தி செய்யப்படுதல் வேண்டும்.

அ) சோடியம் உப்புக்கரைசலின் செறிவு போதுமான அளவு அதிகமாக இருக்கவேண்டும். NaH_2SbO_4-இன் கரைதிறன் கணிசமான அளவு உள்ளதால் இது மிகத் தெவிட்டிய கரைசலைக் கொடுக்கும் நாட்டம் பெற்றுள்ளது. எனவே நீர்த்த கரைசலாயிருந்தால் வீழ்படிவடைதல் தாமதப்படலாம் அல்லது நடக்காது போகலாம். ஆகையால் இவ்வினையின் நுட்பத்தன்மை மிகக்குறைவு. நீர்த்த கரைசலை அல்லது செறிவு தெரியாத கரைசலை முதலில் ஆவியாக்க வேண்டும். வீழ்படிவு ஏதும் தோன்றவில்லையானால் Na^+ அயனி இல்லையென்று முடிவு கட்டு முன்பு கரைசலை சிறிது நேரம் வைத்திருக்க வேண்டும்.

ஆ) அறியப்பட வேண்டிய கரைசல் நடுநிலையாக அல்லது இலேசான காரத்தன்மையுள்ளதாக இருக்க வேண்டும். அமிலக் கரைசலை பயன்படுத்த இயலாது. ஏனென்றால் அமிலங்கள் வினைப்பொருளை சிதைத்து வெண்ணிற வீழ்படிவாக மெட்டா ஆண்டிமொனிக் அமிலத்தை கொடுக்கின்றன. சான்றாக:

$$KH_2SbO_4 + HCl = H_3SbO_4 + KCl$$

$$H_3SbO_4 = \downarrow HSbO_3 + H_2O$$

அயனிச் சமன்பாடு

$$H_2SbO_4^- + H^+ = \downarrow HSbO_3 + H_2O$$

காரக்கரைசல் NaH_2SbO_4-ஐ கரைத்து நடுநிலை உப்பான Na_3SbO_4-ஐ கொடுக்கிறது. ஆகவே காரக்கரைசலில் இச் சோதனையின் நுட்பத்தன்மை குறைவாயுள்ளது.

இ) எனவே இச் சோதனைக்கு நடுநிலைக்கரைசல் தேவைப்படுகிறது ($pH \approx 7$). அமிலக் கரைசல்கள் KOH-லும் காரக்கரைசல்கள் CH_3COOH-லும் நடுநிலைப்படுத்தப்படுகின்றன. காற்றிலிருந்து கார்பன் டைஆக்சைடை உறிஞ்சி அதனால் வினைப்பொருள் சிதைவடையலாம் என்பதை Na^+-ஐ கண்டறிவதற்கு இச்சோதனையை பயன்படுத்தும்போது மனதில் கொள்ள

வேண்டும். தூள்போன்ற வீழ்படிவான $HSbO_3$-ஐ படிகத்தன்மை யுடைய $NaH_2SbO_4^-$-லிருந்து வேறுபடுத்தி அறியவேண்டும். தூள்போன்ற வீழ்படிவு உண்டானால் கரைசலில் Na^+ உள்ளதாக நாம் ஒருபோதும் எண்ணக்கூடாது.

ஈ) இச்சோதனையை குளிர்ந்த நிலையில் நிகழ்த்தவேண்டும். (குளிர்ந்த நீருள்ள முகவையில் சோதனைக் குழாயை அமிழ்த்தி வைத்திருப்பது நல்லது). ஏனென்றால் $KHC_4H_4O_6$ போன்று NaH_2SbO_4-இன் கரைதிறனும் வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்போது அதிகரிக்கிறது.

2. சிங்க் யுரேனைல் அசிட்டேட்* நடுநிலை அல்லது அசிட்டிக் அமிலம் கரைசலில் சோடியம் உப்புகளுடன் $(CH_3COO)_2 Zn \cdot CH_3COONa\ 3\ (CH_3COO)_2 UO_2\ 9H_2O$, வாய்பாடு கொண்ட சிங்க் சோடியம் யுரேனைல் அசிட்டேட்டை மஞ்சள் நிற படிக வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது.

இச்சோதனையை செய்ய 0·5 மி. லி. வினைப்பொருளுடன் இரண்டு அல்லது மூன்று சொட்டுகளுக்கு மேற்படாமல் சோடியம் உப்பின் நடுநிலைக் கரைசலை சேர். சோதனைக் குழாயின் உட்பக்கத்தை ஒரு கண்ணாடித் தண்டினால் தேய். உண்டாகும் வீழ்படிவை ஆராய்க.

பொட்டாசியம் டைஹைட்ரஜன் ஆண்டிமோனேட்டுடன் நிகழ்த்திய வினையைவிட இவ்வினை மிகவும் நுட்பத்தன்மை வாய்ந்தது. மேலும் இது சோடியத்திற்கான தனிச்சிறப்புச் சோதனை. சோடியத்தை கண்டறிவதில் 20 மடங்கு அளவுள்ள K^+, NH_4^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Al^{+++}, Fe^{+++}, Cr^{+++}, Mn^{++}, Zn^{++}, CO^{++}, Ni^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++}, Cu^{++}, Pb^{++}, Hg^{++} அயனிகள் குறுக்கிடுவதில்லை. சிங்க், மாங்கனீசு, இரும்பு, லெட், காப்பர் முதலியவற்றின் உப்புக்களிலும் Na^+-ஐ கண்டறிவதற்கு சிங்க் யுரேனைல் அசிட்டேட்டைப் பயன்படுத்தலாம். அதிக அளவில் K^+ உப்புக்களிருந்தால் ஊசி வடிவமுடைய படிகங்களாக $CH_3COOK\ (CH_3COO)_2\ UO_2$ தோன்றலாம். ஆகையால் அறியப்பட வேண்டிய கரைசலில் K^+ அயனிச் செறிவு மிக அதிகமாயிருந்தால் (K^+-இன் சோதனையில் மிக அதிகமாக வீழ்படிவு தோன்றினால்) இரண்டு அல்லது மூன்று மடங்கு நீருடன் கரைசலை விளாவ வேண்டும். பின்னர் விளாவிய கரைசலிலிருந்து ஒரு சில சொட்டுக்களை எடுத்து சிங்க் யுரேனைல் அசிட்டேட்டுடன் வினைப்படுத்த வேண்டும்.

---

* யுரேனைல் இரட்டைத் தன்மையுடையது. யுரேனியம் உப்பில் அது உலோகத்தன்மையாகிறது.

சோடியத்தை Na+ அறிவதற்குப் பயன்படும் கரைசல் முடிந்த வரையில் நடுநிலையாக இருக்க வேண்டும். அமிலக் கரைசல்களை அம்மோனியா அல்லது சிங்க் ஆக்சைடால் நடுநிலைப் படுத்த வேண்டும். சிங்க் ஆக்சைடால் நடுநிலைப்படுத்தினுல் மிகுதியான சிங்க் ஆக்சைடை வடிகட்டி நீக்கிவிட்டு கிடைக்கும் வடிநீரை Na+-க்கு சோதிக்க வேண்டும்.

சிங்க் உப்பிற்குப் பதில் மக்னீசியம் உப்பை வினைப்பொருளாக பயன்படுத்தினுல் மேலே கண்டதையொத்த வீழ்படிவு $CH_3COONa(CH_3COO)_2Mg\ 3(CH_3COO)_2UO_2,9H_2O$ தோன்றுகிறது.

3. நுண்படிக ஆய்வு முறை: ஒரு சொட்டு சோடியம் உப்புக் கரைசலை கண்ணுடித் தட்டில் எடுத்துக்கொண்டு கவனமாக ஆவியாக்கி உலர்த்து. எஞ்சிய திண்மத்தை குளிரவை. ஒரு சொட்டு யுரேனைல் அசிட்டேட் கரைசலுடன் $(CH_3COO)_2UO_2$, வினைப்படுத்து. ஒரு சில நிமிடங்களுக்குப் பின் சோடியம் யுரேனைல் அசிட்டேட் படிகங்களை நுண்நோக்கியால் கவனி. அவைகள் சீரான நான்முகிகளாக அல்லது எண்முகிகளாக உள்ளன.

இச்சோதனை மிகவும் நுட்பமானதாகும் (கண்டறியத்தக்க குறைந்த பட்சம் 0·8 μg Na+). சோடியம் கொடுக்கும் படிகங்களைப்போன்று கரைசலில் Mg^{++} இருந்தால் மஞ்சள் நிற படிகங்களாக மூவுப்பு (triple salt) $CH_3COONa\ (CH_3COO)_2,Mg\ 3(CH_3COO)_2\ UO_2,\ 9H_2O$ தோன்றுகிறது.

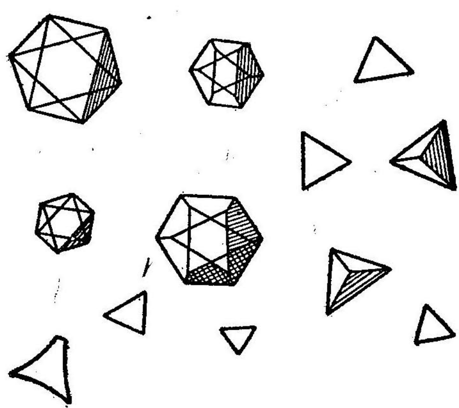
சுடர் சோதனை: எளிதில் ஆவியாகும் சோடியம் உப்புக்கள் சுடரை பிரகாசமான மஞ்சளாக்குகின்றன. இது சோடியத்திற்கே உரிய தனிச்சிறப்பான சோதனையாகும்.

பொட்டாசியத்திற்கு சுடர் சோதனை செய்ததுபோல் சோடியத்திற்கும் சுடர்சோதனை செய்து ஆராய்க.

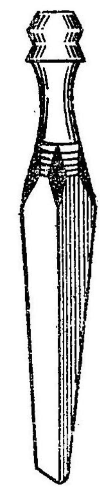
பொட்டாசியம் சோடியம் உப்புக்கரைசல்களை கலந்து ஒரு பிளாட்டினக் கம்பியை கலவையில் அமிழ்த்தி எடுத்து சுடர்ச் சோதனையை திரும்பச் செய்யவும். பொட்டாசியத்திற்குரிய செங்கருநீல நிறத்தைப் பார்க்க இயலாது. இதைக் காணவேண்டுமானுல் சுடரை நீலக்கண்ணுடி மூலம் நோக்க வேண்டும், அல்லது இண்டிகோ (indigo) கரைசலைக்கொண்ட சிறப்பு வகையான இண்டிகோ பிரிசம் மூலம் நோக்க வேண்டும். நீலக் கண்

ணாடி அல்லது இண்டிகோ கரைசல் சோடியத்தின் மஞ்சள் ஒளியை உறிஞ்சிக்கொள்கின்றன. இதை சோதனை மூலம் உறுதிப்படுத்து.

சோடியத்தின் சுடர் சோதனை மிகுந்த நுட்பம் வாய்ந்தது என்பதை நினைவு படுத்திக்கொள்ள வேண்டும் (அறியத்தக்க



படம் 8. $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2UO_2$-இன் படிகங்கள்



படம் 9. இண்டிகோ பிரிசம்

குறைந்த பட்சம் 0.0001 μg). சோடியம் சேர்மங்கள் எங்கும் உள்ளன. சான்றாக அவைகள் தூளிப் படலத்தில் உள்ளது. கண்ணாடிக் கலம் நீரினால் ஓரளவு கரைந்து சோடியம் சேர்மத்தை கொடுக்கிறது. ஆகையால் பல வினாடிகள் நிலைத்திருக்கக்கூடிய பிரகாசமான மஞ்சள் நிறம் தோன்றினால்தான் கொடுக்கப்பட்டுள்ள பொருளில் அளவிடத்தக்க அளவு சோடியம் உள்ளதென்று பொருள்.

21. NH_4^+ அம்மோனியம் எதிர் அயனியின் வினைகள்

அம்மோனியம் அயனிக்கான மிக முக்கியமான வினைகள் கீழே விவரிக்கப்பட்டுள்ளன.

1. எரிகாரங்கள், NaOH-ம் KOH-ம் அம்மோனியம் உப்புக் கரைசலுடன் சூடுற்ற நிலையில் அம்மோனியா வெளிப்படுகிறது;

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3\uparrow + NaCl + H_2O$$

இவ்வினையை சோதனை மூலம் ஆராய்க. NH_4Cl அல்லது $(NH_4)_2SO_4$ போன்ற அம்மோனியம் உப்புக்கரைசலுடன் எரிகாரத்தை சேர்த்து சூடுசெய்; வெளிப்படும் வாயுவின் மணத்தை நுகர்ந்தறி. அம்மோனியாவை அதன் மணத்தினால் மட்டுமல்லாது மற்ற முறைகளாலும் கண்டறியலாம்.

அ) சிவப்பு லிட்மஸ் தாளை நீரில் நனைத்து சோதனைக்குழாயின் வாய்ப்பக்கம் கொண்டுவா (அதைத் தொடாமல்); தாள் நீலநிறமாகிறது. ஏனென்றால் NH_3 நீரில் கரைந்து ஒரு காரத்தை (NH_4OH) கொடுக்கிறது.

ஆ) லிட்மஸ் தாளுக்குப் பதில் பினாப்தலின் தாளை பயன்படுத்தலாம். இது அம்மோனியா வாயுவால் நீலமாகிறது. நிறமாற்றம் தெளிவாக புலப்படுகிறது.

இ) இவ்வினையை $Hg_2(NO_3)_2$-இல் நனைத்த தாளைக் கொண்டு திரும்பச் செய். அம்மோனியாவினால் இத்தாள் கருப்பாக மாறுகிறது.

இவ்வினையை பின்வரும் சமன்பாட்டால் அறியலாம்.*

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O = \left[O \begin{matrix} Hg \\ \langle \quad \rangle \\ Hg \end{matrix} NH_2 \right] NO_3 + \downarrow 2Hg + 3NH_4NO_3$$

அயனிச்சமன்பாடு

$$2Hg_2^{++} + 4NH_3 + H_2O = \left[O \begin{matrix} Hg \\ \langle \quad \rangle \\ Hg \end{matrix} NH_2 \right] NO_3 + \downarrow 2Hg + 3NH_4^+$$

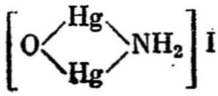
ஈ) அடர் HCl-இல் தோய்க்கப்பட்ட கண்ணாடித்தண்டை அம்மோனியா வெளிப்படுகின்ற சோதனைக்குழாயின் வாயில் வைக்கவும். நுண்ணிய NH_4Cl படிகங்கள் உண்டாவதால் வெண்புகை தோன்றுகிறது.

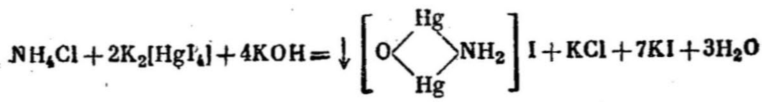
$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

* NH_4^+ அயனியின் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் ஈரிணை திறனுள்ள இத் தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்படுவதால் இந்தச் சேர்மம் உண்டாகிறது என்பதை புரிந்து கொண்டால் முடிவில் கிடைக்கும் மெர்க்குரி சேர்மத்தின் வாய்ப்பாட்டை நினைவில் கொள்வது எளிது.

$O\begin{matrix} / Hg- \\ \backslash Hg- \end{matrix}$ group.

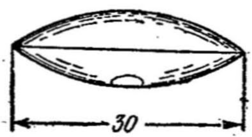
2. **நெஸ்லர் வினைப்பொருள்** (Nessler's reagent). இது KOH-ம் $K_2[HgI_4]$ அணைவு உப்பும் கொண்ட கலவையாகும். இது அம்மோனியம் உப்புக்களின் கரைசலுடன் செம்பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக இச்சேர்மத்தை கொடுக்கிறது.





அம்மோனியம் உப்பு மிகக் குறைவாக இருப்பின் செம்பழுப்பு நிற வீழ்படிவிற்குப்பதில் மஞ்சள் நிறம் தான் தோன்றுகிறது. இவ்வினை மிகவும் நுட்பத்தன்மை வாய்ந்தது.

இச்சோதனை செய்ய ஒன்று அல்லது இரண்டு சொட்டு NH_4Cl கரைசல் எடுத்துக்கொண்டால் போதும். இதனுடன் சோதனைக்குழாயின் பாதி அளவிற்கு நீரைச் சேர்க்கவும். பிறகு சிறிதளவு நெஸ்லர் கரணியைச் சேர். (மிகையான அம்மோனியம் உப்பில் வீழ்படிவு கரைவதால் இருக்கும் அம்மோனியம் உப்பைவிட மிகையான அளவு இதைச் சேர்க்க வேண்டும்.)



படம் 10. வாயு அறை.

நெஸ்லர் வினைப்பொருள் காரத்தை கொண்டுள்ளது; காரங்கள் கரையாத ஹைட்ராக்சைடுகளை வீழ்படிவடையச் செய்கின்றன. பெரும்பாலான எதிர் அயனிகள் நிறமுள்ள வீழ்படிவுகளைத் தருகின்றன. இவ்வீழ்படிவுகள் அம்மோனியம் அயனி NH_4^+ கொடுக்கும் வீழ்படிவை மங்கச் செய்கிறது. எரிகாரச் சோதனையைவிட இச்சோதனையின் தனித்தன்மை குறைவு; இருப்பினும் இச்சிக்கலைத் தவிர்க்க இச்சோதனையை வாயு அறை (gas chamber) எனப்படும் கருவியில் நிகழ்த்தலாம். (படம் 10) இரண்டு கண்ணாடி அகல்களை எடுத்துக்கொள்; அம்மோனியம் உப்புக்கரைசலும் காரமும் கலந்த கலவையில் ஒரு சொட்டை ஒரு அகலிலும் மற்றொரு தட்டில் ஒரு சொட்டு நெஸ்லர் வினைப்

பொருளேயும் எடுத்துக்கொள். இரண்டாவது தட்டை முதல் தட்டின்மேல் கவிழ். காரத்தோடு வினைப்பட்டு உண்டாகும் NH_3 வாயுவை வினைப்பொருள் உறிஞ்சிக்கொண்டு பழுப்புநிற வீழ்படிவை கொடுக்கிறது.

மற்றொரு முறையில் உலோக ஹைட்ராக்சைடுகளை ஒரு சோதனைக்குழாயில் வீழ்படிவு அடையச் செய்து (மிகையான NaOH அல்லது KOH-ஐ சேர்த்து) வடிகட்டி நீக்கிவிட்டு வடிநீருடன் நெஸ்லர் வினைப்பொருளை சேர்க்கவேண்டும்.

3. K^+, Na^+ அயனிகளின் வினைப்பொருள்கள் NH_4^+ அயனியுடன் ஏற்படுத்தும் வினைவுகள். இதுவரை NH_4^+ அயனியின் முக்கியமான பண்பறி பகுப்பாய்வு வினைகளைக் கண்டோம். K^+, Na^+ ஆகியவைகளைக் கண்டறிவதற்கு பயன்படும் வினைப்பொருள்களுடன் இது எப்படி செயல்படுகிறது என்பதையும் நாம் அறிய வேண்டும். ஏனென்றால் தொகுதி ஒன்றின் எதிர் அயனிகளுக்கான முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வை புரிந்து கொள்ள இது தேவைப்படுகிறது.

அ) $NaHC_4H_4O_6$-ம் $Na_3[CO(NO_2)_6]$-ம் NH_4^+-டன் வீழ்படிவுகளைக் கொடுக்கின்றன. இவைகளை K^+ அயனிகள் கொடுக்கும் வீழ்படிவிலிருந்து தோற்றத்தால் பிரித்தறிய முடியாது. இதை சோதனை மூலம் உறுதிப்படுத்து. K^+-ஐ கண்டறிவதில் NH_4^+ குறுக்கிடுகிறது என்பது புலப்படுகிறது.*

ஆ) அம்மோனியம் உப்புக்களின் கரைசல்கள் KH_2SbO_4-டன் வெண்மையான தூள்போன்ற வீழ்படிவை $HSbO_3$-ஐ கொடுக்கின்றன. ஏனென்றால் நீராற்பகுப்பின் காரணமாக அமிலத்தன்மை அடைகின்றன.

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCl \text{ (நீராற்பகுப்பு)}$$

$$HCl + KH_2SbO_4 = H_3SbO_4 + KCl$$

$$H_3SbO_4 = \downarrow HSbO_3 + H_2O$$

இவ்வினையில் Na^+-ஐ கண்டறிவதில் NH_4^+ குறுக்கிடுகிறது. இருப்பினும் சிங்க் யுரெனைல் அசிட்டேட்டுடன் வினை நிகழ்த்தி

* $NaHC_4H_4O_6$-டன் நிகழ்த்தும் வினையில் மிகவும் செறிவு அதிகமான (உதாரணமாக பூரிதக் கரைசல்) NH_4Cl கரைசலை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும்.

அல்லது $UO_2(CH_3COO)_2$-டன் நுண்படிக ஆய்வு முறையில் Na^+-ஐ NH_4^+-இன் முன்னிலையிலேயே கண்டறியலாம்.

4. அம்மோனியம் அயனியை பிரித்தல். இப்பொழுது K^+-மும் Na^+-மும் கண்டறியப்படுவதில் (KH_2SbO_4-டன் வினைப் படுத்தி) NH_4^+ குறுக்கிடுகிறது என்று பார்த்தோம்.

ஆகையால் அ) K^+, Na^+ ஆகியவற்றிற்கு சோதிக்கு முன்பு NH_4^+-க்கு சோதனை செய்ய வேண்டும்; ஆ) NH_4^+ இருந்தால் முதல் தொகுதி எதிர் அயனிகளின் கலவையிலிருந்து இது முழுவதையும் நீக்கிவிடவேண்டும்.*

சூடுபடுத்தும்போது அம்மோனியம் உப்புக்கள் எளிதில் ஆவியாகிவிடுகின்றன என்ற கருத்து அம்மோனியம் அயனியை நீக்குவதில் அடிப்படையாக உள்ளது. அம்மோனியம் அயனி நீக்கப் படவேண்டிய கரைசலை ஒரு பீங்கான் கிண்ணத்தில் எடுத்துக் கொண்டு ஆவியாக்கி கிடைக்கும் உலர்ந்த திண்மத்தை வெண்மையான புகை வெளிப்படாத வரை நன்கு சூடு செய்ய வேண்டும். அம்மோனியம் குளோரைடு இருந்தால் பின்வரும் சமன்பாட்டின்படி வினை நிகழுகிறது.

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$$

இவ்வினை மீளும் தன்மையுடையது என்பதை சமன்பாடு காட்டுகிறது. அதிக வெப்ப நிலையில் NH_4Cl சிதைந்து NH_4-ம் HCl-ம் தோன்றுகின்றன. இவைகள் ஆவியாகி கிண்ணத்திலிருந்து நீங்கிவிடுகின்றன. இருப்பினும் அதிக வெப்பநிலையுள்ள மண்டலத்தை விட்டு நீங்கியதும் மீண்டும் சேர்ந்து NH_4Cl உண்டாகிறது. அம்மோனியம் குளோரைடை சூடுபடுத்தும்போது உண்டாகும் வெண்புகையில் அவ்வுப்பின் சிறிய படிகங்கள் உள்ளன.

பொட்டாசியம், சோடியம் உப்புக்கள் அம்மோனியம் உப்புக்களைப்போல் அவ்வளவு எளிதில் ஆவியாவதில்லை. KCl-யும் NaCl-யும் 800°C வெப்ப நிலைக்கு அரை மணி நேரம் சூடுபடுத்தினாலும் கணிசமான அளவு எடையை இழப்பதில்லை என்பது சோதனை மூலம் கண்டுபிடிக்கப்பட்டுள்ளது. ஆனால் 1000°C-இல்

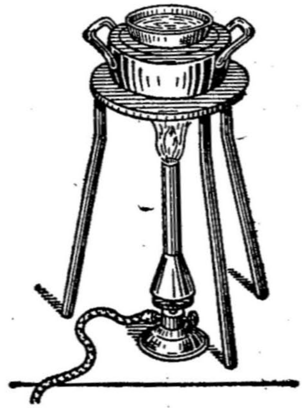
* எனிலும் தொகுதி I-இன் பகுப்பாய்விற்கு ஒரு முறை உள்ளது. இங்கு அம்மோனியம் அயனி நீக்கப்படாமல் ∴ பார்மால்டிஹைடால் கட்டுப்படுத்தப்படுகிறது.

இவ்வுப்புக்கள் முழுவதும் ஆவியாகிவிடுகின்றன (சிறிதளவு எடுத்துக்கொண்டால்). NH_4^+-வை நீக்கும்போது மிகுதியாகவும் நீண்ட நேரமும் சூடுபடுத்துவதை தவிர்க்க வேண்டும் என்பது புலப்படுகிறது. சூடுபடுத்தியதற்குப் பிறகு கிடைக்கும் திண்மம் நீரில் கரைக்கப்படுகிறது; இக்கரைசலில் NH_4^+ தவிர மற்ற எல்லா அயனிகளும் (மூலக்கரைசலிலிருந்தவை) உள்ளன.

HCl-லிருந்து பெறப்படாது ஆவியாகாத H_3PO_4 போன்ற அமிலத்திலிருந்து பெறப்பட்ட உப்பை சூடுபடுத்தும்போது NH_3 ஆவியாகி வெளிச் செல்கிறது. அப்போது அமிலம் கிண்ணத்திலேயே எஞ்சி நிற்கிறது. எனவே இங்கு வெண்புகை உண்டாவதில்லை. NH_4NO_3-ம் திறன் மிகுந்த ஆக்சிஜனேற்ற அமிலத்திலிருந்து உண்டான உப்புக்களும் வெண்புகையை கொடுப்பதில்லை. இவைகள் வேறான முறையில் சிதைகின்றன. சான்றாக NH_4NO_3 சிதைவதை பின்வரும் சமன்பாடு காட்டுகிறது: *

$$NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O \uparrow$$

எனினும் எந்த அம்மோனியம் உப்பையும் சூடுபடுத்தினால் ஆவியாகிறது, அல்லது சிதைந்து வாயுக்களை வினைபொருளாகக் கொடுக்கிறது. NH_4^+ அயனிகளை நீக்கும் நோக்கம் இரண்டு முறைகளிலும் வெற்றியடைகிறது.



படம் 11: நீர்த்தொட்டி மீது ஆவியாக்குதல்

* அம்மோனியம் நைட்ரேட்டை 260—280-யில் கவனமாக சூடு செய்தால் சிதைவடைந்து N_2O-ஐ கொடுக்கிறது. சூழ்நிலைக்கேற்ப NH_4NO_3 ஏழு சமன் பாடுகளின்படி சிதைவடைகிறது.

முன்பே கூறப்பட்டதுபோல் அம்மோனியம் உப்புக்களை நீக்க கரைசலை ஒரு பீங்கான் கிண்ணத்தில் எடுத்துக்கொண்டு ஆவியாக்க வேண்டும். கண்ணாடிக் கிண்ணத்தில் செய்யக்கூடாது, ஏனென்றால் சூடுபடுத்தும்போது அது வெடிப்பு விடுகிறது. முக்காலித்தாங்கி மீதுள்ள கம்பி வலை மீது கிண்ணத்தை வைத்து கவனமாக சூடு செய்ய வேண்டும், சிதறுவதை தடுக்க வேண்டும். ஆவியாதல் முடியும் தருவாயில் சிதறுவது மிகுதியாக இருக்கும். இதைத் தவிர்க்க ஆவியாதலை நீர்த்தொட்டி மீது நிகழ்த்துவது நல்லது. நீர்த்தொட்டி (water bath) என்பது கொதிநீர் உள்ள உலோக பாத்திரமாகும். (படம் 11)

ஆவியாதலின் முடிவில் கிடைக்கும் உலர்ந்த திண்மத்தை புகைதல் நிற்கும் வரை சூடு செய்ய வேண்டும். இவ்வினையை எப்போதும் புகையும் அடுக்குப் பலகையில்தான் (fuming cupboard) நிகழ்த்த வேண்டும். ஆவியாக்கலின் முடிவில் கிண்ணத்தின் பக்கத்திலுள்ள உலர்ந்த திண்மத்தை கண்ணாடித் தண்டினால் சுரண்டி மிகவும் நன்றாக மீண்டும் சூடு செய்யவும். மற்ற பிரித்தல்களைப்போல் இங்கும் அம்மோனியம் உப்பு முழுவதையும் நீங்கிவிட்டதா என்று நாம் உறுதி செய்ய வேண்டும். உலர்ந்த திண்மத்தின் ஒரு பகுதியை சோதனைக்குழாய் ஒன்றில் எடுத்துக் கொண்டு, நீரில் கரைத்து, நெஸ்லர் வினைப்பொருளுடன் சோதித்துப் பார்க்கவேண்டும்.

அம்மோனியம் உப்புக்கள் முழுவதையும் நீக்கிய பின்னர் கிண்ணத்தை நன்கு குளிரவைக்க வேண்டும். சிறிது நீரை சேர்க்க வேண்டும். (இல்லையெனில் K^+, Na^+ ஆகியவற்றிற்கு செய்யும் வினைகள் சரியாக நடைபெறாது.) இத்திரவத்தை வடிகட்ட வேண்டும், ஏனென்றால் சூடேற்றும்போது கருகிய அங்ககப் பொருள்கள் கரைசலில் இருக்கும்.

K^+-ஐ கண்டறிவதற்கு முன்பு அம்மோனியம் அயனியை நீக்குவதற்குப்பதில் பிரிகையடையாத கரிம மூலக்கூறுகளான ஹெக்சமெத்திலின் டெட்ரமினை (உரோடிரோபின் urotropin) $(CH_2)_6N_4$ மாற்றிவிடலாம். இதற்கு ஃபார்மால்டிஹைடு கரைசலை சேர்க்க வேண்டும். இவ்வினையை பின்வரும் சமன்பாட்டால் விளக்கலாம்.

$$4NH_4^+ + 6H_2O \rightleftharpoons (CH_2)_6N_4 + 6H_2O + 4H^+$$

தோன்றும் ஹைட்ரஜன் அயனிகளை நீக்கினால்தான் வினை முழுமையாக நடைபெறும். இதற்கு சோடியம் கார்பனேட்டுக்

கரைசலை பயன்படுத்தலாம். இது மற்ற எல்லா தொகுதிகளின் எதிர் அயனிகளையும் Mg^{++}-யும் கார்பனேட்டுகளாக (அல்லது ஹைட்ராக்சைடுகளாக) வீழ்படிவடையச் செய்கிறது.

பொட்டாசியத்தை பகுதி முறையில் இவ்வினையைக் கொண்டு கண்டறியலாம். இக்கரைசல் அம்மோனியம் அயனிகளைக் கொண்டிருந்தால் 1.2 மி.லி. கரைசலுடன் சம கன அளவு 40% ஃபார்மால்டிஹைடு கரைசலையும் (பார்மலின்) ஒரு சொட்டு பினாப்தலின் நிறம் காட்டியையும் சேர். நிலையான சிவப்பு நிறம் தோன்றும் வரையில் சோடியம் கார்பனேட்டை சொட்டு சொட்டாக சேர்க்க வேண்டும். அப்போது மிகையான Na_2CO_3 உள்ளது என்று பொருள். வீழ்படிவு உண்டானால் கரைசலை 1-2 நிமிடங்கள் சூடு செய்து வடிகட்டி வீழ்படிவை நீக்கி விடவேண்டும். வடிநீரை 2N CH_3COOH கரைசலால் அமிலப்படுத்து. சிவப்பு நிறம் மறையும் வரை CH_3COOH-ஐ சேர்க்க வேண்டும். பின்னர் $Na_3[Co(NO_2)_6]$-டன் K^+க்கு சோதனை செய்யவும்.

22. Mg^{++} எதிர் அயனியின் வினைகள்

முன்பே கூறப்பட்டதுபோல் Mg^{++} எதிர் அயனியின் வினைகள் முதல் தொகுதியின் மற்ற அயனிகளிலிருந்து மாறுபட்டுள்ளது. அவைகளில் மிகவும் தனிச்சிறப்புடையவை கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

1. **எரிகாரங்கள் (OH^- அயனிகள்)** Mg^{++}-டன் வெண்மையான தூள் போன்ற வீழ்படிவை கொடுக்கின்றன. இது $Mg(OH)_2$ ஆகும்.

$$MgCl_2 + 2\,KOH = \downarrow Mg(OH)_2 + 2\,KCl.$$

$$Mg^{++} + 2\,OH^- = \downarrow Mg(OH)_2.$$

I தொகுதியின் மற்ற எதிர் அயனிகளின் ஹைட்ராக்சைடுகள் நீரில் எளிதில் கரையக்கூடியவைகளாயிருப்பதால் இவ்வினையை பயன்படுத்தி Mg^{++}-ஐ எளிதில் பிரித்து விடலாம்.

மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடு அமிலங்களிலும் அம்மோனியம் உப்புகளிலும் கரைகிறது. இதை சோதனை மூலம் நிருபி. ஆகையால் Mg^{++}-ஐ அம்மோனியம் அயனிகளின் முன்னிலையில் முழுமையாக பிரிக்க இயலாது. அம்மோனியம் உப்புக்களின் செறிவு அதிகமாயிருந்தால் Mg^{++} கரைசலில் இருந்தபோதிலும்

$Mg(OH)_2$ வீழ்படிவாகாது. இதை பின்வரும் சோதனைகளால் உறுதிப்படுத்தலாம்.

(அ) 1-2 மி.லி. மக்னீசியம் உப்புக் கரைசலுடன் 1-2 மி.லி. நீரும் 2N NH_4OH கரைசலையும் சேர். என்ன நிகழ்கிறது?

(ஆ) நீருக்குப்பதில் பூரித NH_4Cl கரைசலுடன் இவ் வினையை செய்; வீழ்படிவு உண்டாகிறதா?

பகுதி 12-இல் காட்டியதுபோல் NH_4Cl , NH_4OH - இன் பிரிகையை பெரிதும் குறைக்கிறது, OH^- அயனி செறிவையும் குறைக்கிறது. அதன் காரணமாகத்தான் NH_4Cl முன்னிலையில் $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவடையவில்லை. பகுதி 26–இல் இக்கருத்து முழுமையாக ஆராயப்படும். பகுப்பாய்வு செய்முறையில் $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவாவதை தடுக்க அம்மோனியம் உப்புக்கள் அடிக்கடி பயன்படுகிறது.

2. டைசோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட், Na_2HPO_4, மக்னீசியம் உப்புக்களுடன் NH_4OH, NH_4Cl முன்னிலையில் வெண்மையான படிகவீழ்படிவை மக்னீசியம் அம்மோனியம் பாஸ்பேட்டை $MgNH_4PO_4$ கொடுக்கிறது.

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 = MgHPO_4 + Na_2SO_4$$
$$MgHPO_4 + NH_4OH = MgNH_4PO_4 + H_2O.$$

இவ்விரு சமன்பாடுகளை கூட்டினால்

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = \downarrow MgNH_4PO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

அல்லது

$$Mg^{++} + HPO_4^{-} + NH_4OH = MgNH_4PO_4 + H_2O$$

அம்மோனியாவினால் $Mg(OH)_2$ உண்டாவதைத் தடுக்க அம்மோனியம் உப்பை சேர்க்கிறோம் (மேலே காண்க).

Mg^{++}-க்கிற்கான மிக முக்கியமான பண்பறி சோதனை பின் வருமாறு நிகழ்த்தப்படுகிறது.

சிறிதளவு உப்புக்கரைசலுக்குப் போதுமான அளவு NH_4Cl கரைசலைச் சேர், NH_4OH-ஐ சேர்க்கும்போது $Mg(OH)_2$ உண்டாவதை தடுக்க இது பயன்படுகிறது. இப்போது Na_2HPO_4 கரைசலை

சொட்டு சொட்டாகச் சேர். கரைசலை சேர்க்கும்போது ஒவ்வொரு தடவையும் சோதனைக் குழாயிலுள்ளதை நன்கு குலுக்க வேண்டும். திரவத்திலுள்ள $Mg NH_4PO_4$ படிகங்களை யும் சோதனைக்குழாயின் சுவற்றில் ஒட்டியுள்ள படிகங்களையும் ஆராய்க. வீழ்படிவு அமிலங்களில் கரைகிறதா என்று சோதித்துப்பார்.

படிக வீழ்படிவு இம்முறையில் உடனே தோன்றவில்லை யானால் தூள்போன்ற வீழ்படிவு உண்டாவதை ஒரு சில சொட்டுகள் அமிலத்தில் கரைத்து அம்மோனியாவை சொட்டு சொட்டாகச் சேர்த்து மீண்டும் வீழ்படிவடையச் செய்யவேண்டும்.*

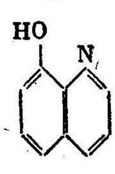
அம்மோனியாவின் மணம் நன்கு புலப்படும்வரை அம்மோனியாவை சேர்க்க வேண்டும், அல்லது கரைசல் பினைப்தலினுக்கு இலேசான காரத்தன்மையை காண்பிக்கும் வரை (பினைப்தலின் தாள் ஊதா நிறம் அடையும் வரை $PH \approx 9$) சேர்க்கவேண்டும். மிகுந்த காரத் தன்மையுள்ள கரைசலை தவிர்க்க வேண்டும், $PH > 10$ இருந்தால் $Mg NH_4PO_4$-க்கு பதிலாக தனிச்சிறப்பற்ற வீழ்படிவு $Mg_3 (PO_4)_2$ தோன்றும். கரைசல் நீர்த்ததாயிருந்தால் வீழ்படிவு காலந்தாழ்த்து உண்டாகும். சோதனைக்குழாயின் பக்கத்தை கண்ணாடித் தண்டினால் சுரண்டினால் வீழ்படிவடைதல் தூண்டப்படுகிறது. வீழ்படிவு இல்லையென்றால் Mg^{++} இல்லை யென்று முடிவு கட்டு முன்பு சிறிது நேரம் கரைசலை வைத்திருக்க வேண்டும்.

3. 8-ஹைட்ராக்சிகுயினொலின்** (8-hydroxyquinoline), HC_9H_6NO. அம்மோனியா கலந்த மக்னீசியம் உப்புக்களின் கரைசலுடன் மஞ்சள் கலந்த பச்சை நிற வீழ்படிவாக $Mg(C_9H_6NO)_2$ என்ற வாய்பாடுடைய மக்னீசிய சேர்மத்தை கொடுக்கிறது. இச்சோதனையை நிகழ்த்த 1-2 மி.லி. மக்னீசிய உப்பின் கரைசலுடன் NH_4Cl, NH_4OH சேர். அத்தோடு இவ்வினைப் பொரு

---

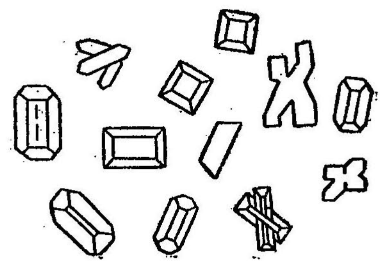
* NH_4OH இல்லையென்றால் Na_2HPO_4-டன் Mg^{++} அயனி தனிச் சிறப்பற்ற தூள்போன்ற வீழ்படிவை $MgHPO_4$ கொடுக்கிறது.

** 8-ஹைட்ராக்சி குயினொலினுடைய உள்ளமைப்பு வாய்பாடு

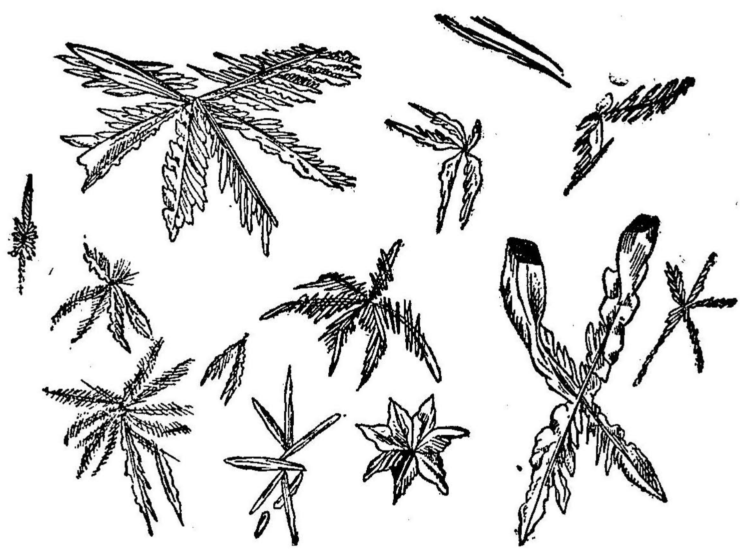


ளின் 5% ஆல்கஹால் கரைசலைச் சேர். Na^+, K^+, NH_4^+, Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} அயனிகள் இவ்வினையில் குறிக்கிடுவதில்லை.

4. நுண்படிக ஆய்வு முறை: மேலே விவரிக்கப்பட்ட $MgNH_4PO_4$ தோன்றும் வினையைக் கொண்டும் Mg^{++} அயனியை கண்டறியலாம். நீர்த்த கரைசல்களை மெதுவான படிகமாதலுக்கு உட்படுத்தும்போது தோன்றும் இவ்வுப்பின் படிகங்களை படம் 12-இல் பார்க்கலாம். செறிவு மிகுந்த கரைசல்கள் அல்லது அம்மோனியம் உப்புக்களை அதிகமாகக் கொண்ட கரைசல்கள் துரிதமான படிகமாதலுக்கு உட்படும்போது நட்சத்திர அல்லது மரம் போன்ற வரைத்தடம் கொண்ட வடிவில் படிகங்கள் உண்டாகின்றன.



படம் 12. மெதுவாக படிகமாகும் போது தோன்றும் $MgNH_4PO_4 , 6H_2O$-இன் படிகங்கள்

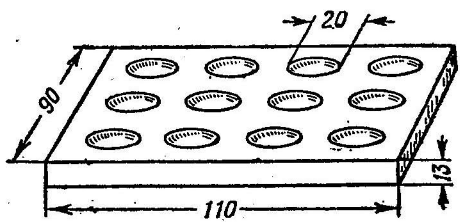


13. விரைவாக படிகமாகும்போது தோன்றும் $MgNH_4PO_4 , 6H_2O$-இன் படிகங்கள்

சிறிதளவு NH_4Cl கொண்ட ஒரு சொட்டு மக்னீசிய உப்புக் கரைசலை ஒரு கண்ணுடித்தட்டில் எடுத்துக்கொள். 25% NH_4OH கொண்ட குடுவையின் கழுத்திற்கு மேல் கண்ணுடித்தட்டை சொட்டு கீழ்பக்கம் நோக்கியவாறு ஒரு சில நிமிடங்கள் பிடித்திரு. இப்போது ஒரு சிறு $Na_2HPO_4 12H_2O$ படிகத்தை சொட்டுடன் சேர்த்து உண்டாகும் படிகங்களை நுண்நோக்கியின் மூலம் ஆராய்.

அறிவதற்கேற்ற குறைந்த பட்சம் இவ்வினைக்கு 0·012μg Mg^{++}, விளாவுதல் எல்லை 1 : 83000. பொட்டாசியம், சோடியம், அம்மோனியம் உப்புக்கள் இவ்வினையில் குறிக்கிடுவதில்லை.

5. **நிறச்சோதனை :** மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடு சில கரிம சாயங்களை (organic dyes) பறப்புக்கவர்ச்சி முறையில் படியச் செய்கின்றன. பறப்புக்கவர்ச்சி அடைந்த சாயம் கரைசலிலுள்ள

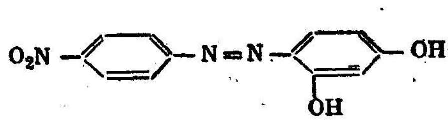


படம் 14. பொட்டுத் தட்டு.

சாயத்திலிருந்து நிறத்தில் மாறுபட்டுள்ளது. இதைப் பயன்படுத்தி Mg^{++}-ஐ கண்டறியலாம். இதற்குத் தகுந்த வினைப்பொருள் p-நைட்ரோபென்ஜீன்-ரிசார்சினல்*. இச்சாயம் காரக் கரைசலில் சிவப்பு அல்லது செங்கரு நீல நிறத்தில் உள்ளது. ஆனல் மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடால் பறப்புக் கவர்ச்சி அடைந்தபின் மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடு ஆழ்ந்த நீலநிறத்தை அடைகிறது.

இச்சோதனையை பொட்டுத்தட்டு கொண்டு மிக எளிதாக நிகழ்த்தலாம். பொட்டுத்தட்டு என்பது பள்ளங்கள் அல்லது

* இதன் அமைப்பு வாய்பாடு



குழிகள் உள்ள பீங்கான் தட்டு (படம் 4); ஒரு சொட்டு மக்னீசியம் உப்புக்கரைசலை ஒரு பள்ளத்தில் வைக்கவும். வினைப்பொருளின் காரக்கரைசலை ஒன்று அல்லது இரண்டு சொட்டு அதனுடன் சேர்க்கவும். Mg^{++} அயனிகளின் அளவைப் பொருத்து நீல நிற விழ்படிவு தோன்றுகிறது; அல்லது செங்கரு நீல வினைப் பொருள் நீலமாக மாறுகிறது. வெள்ளை நிற பீங்கான் தட்டின் பின்னணியில் இந்நிறமாற்றம் நன்கு புலப்படுகிறது.

மஞ்சள் நிறம் தோன்றினால் சோதிக்கப்படும் கரைசல் அதிக அமிலத்தை கொண்டுள்ளதென்பது பொருள்; அப்போது ஒரு சில சொட்டுகள் காரத்தை அத்தோடு சேர்க்கவும். மிகையான அம்மோனியம் உப்புக்களை முன்னரே நீக்கிவிடவேண்டும். Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++} மோ அல்லது Al^{+++}, Mn^{++}-சோ இங்கு குறிக்கிடுவதில்லை.* இவ்வினையின் அறியத்தக்க குறைந்தபட்டம் 0·5μg Mg^{++}.

6. N. A. தனேவ் சொட்டுவினை. இச்சோதனை மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடின் சுமாரான கரைதிறனை அடிப்படையாக கொண்டுள்ளது. இதன் $PH \approx 10$. இந்த PH-இல் பினுப்தலின் ஆழ்ந்த சிவப்பாக உள்ளது.

அறியப்படவேண்டிய கரைசல் ஒரு சொட்டும் 2N அம்மோனியா கரைசல் ஒரு சொட்டும் பினுப்தலின் தாளில் வைக்கவும். மிகுதியான NH_4OH இருப்பதாலும், வினையின் காரணமாக மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடு உண்டாவதாலும் தாள் சிவப்பாகிறது.

$$Mg^{++} + 2NH_4OH = \downarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4^{+}$$

தாளை சுடரின் மீது காட்டி கவனமாக உலர்த்தவும். அம்மோனியாவும் நீரும் ஆவியாகி சென்று விடுகின்றன. தாள் நிறமற்றதாகிறது. Mg^{++} அயனி இருக்குமானால் ஒரு சொட்டு நீரை சேர்த்தால் ஒரு பகுதி $Mg(OH)_2$ கரைவதன் காரணமாக தாள் மீண்டும் சிவப்பாகிறது. மக்னீசியம் அயனி Mg^{++} இல்லையென்றால் நிறமற்றதாகவே இருக்கிறது.

இச்சோதனையினால் K^+, Na^+, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++} அயனிகள் முன்னிலையில் கூட Mg^{++}-ஐ கண்டறியலாம். III, IV, V-ஆம் தொகுதிகளின் எதிர் அயனிகளை முன்பே நீக்கிவிடவேண்டும்.

---

* நிக்கல், கோபால்ட், கேட்மியம் போன்றவற்றின் ஹைட்ராக்சைடுகள் P-நைட்ரோபென்ஜீன் - அஜோ-ரிசார்சினலுடன் நிறமுள்ள சேர்மங்களை கொடுக்கின்றன.

$Mg(OH)_2$ வீழ்படிவடைவதை NH_4^+ அயனிகள் தடுக்கின்றன, எனவே அவைகளையும் நீக்கிவிடவேண்டும்.

7. K^+, Na^+ வினைப்பொருள்கள் Mg^{++} எதிர் அயனியுடன் ஏற்படுத்தும் விளைவுகள் Mg^{++} அயனிக்கான மிக முக்கிய மான வினைகளை ஆராய்ந்த பின்னர், K^+,Na^+ அயனிகளை கண்டறிய பயன்படும் வினைப்பொருள்களுடன் இது எப்படி செயல்படுகிறது என்று நோக்குவோம்.

(அ) Na HC_4H_4O6-ம் $Na_3[CO(NO_2)_6]$-ம் Mg^{++}-டன் வீழ் படிவு கொடுப்பதில்லை. ஆகையால் K-ஐ கண்டறிவதில் Mg^{++} குறுக்கிடுவதில்லை.

(ஆ) K H_2SbO_4 வெண்மையான படிகவீழ்படிவை $Mg(H_2SbO_4)_2$ Mg^{++}-டன் கொடுக்கிறது. இவ்வீழ்படிவும் NaH SbO_4 வீழ்படிவும் தோற்றத்தில் ஒத்துள்ளன (முயற்சி செய்து பார்). ஆகையால் Na^+-ஐ KH_2SbO_4-ஆல் கண்டறிவதற்கு முன்பு Mg^{++}-ஐ நீக்கிவிடவேண்டும். அம்மாதிரி சந்தர்ப்பத்தில் Na^+-ஐ கண்டறிய சிங்க யுரெனைல் அசிட்டேட்டுடன் வினைப்படுத்தியோ அல்லது நுண்படிக ஆய்வு முறையோ பயன்படுத்திக் கொள்ள லாம். இவ்வினைகளில் Mg^{++} குறுக்கிடுவதில்லை.

8. கரையும் கார்பனேட்டுகள் (CO_3^{--} அயனிகள்) Mg^{++} -டன் வெண்ணிற தூள்போன்ற வீழ்படிவாக கார மக்னீசிய கார் பனேட்டை Mg $(OH)_2CO_3$ கொடுக்கின்றன. Na_2CO_3,K_2CO_3 $(NH_4)_2CO_3$ -களை போலல்லாது $Mg(OH)_2CO_3$ நீரில் சுமாராக கரையக்கூடியது.

$$2MgSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = \downarrow Mg(OH)_2CO_3 + 2Na_2SO_4CO_2 \downarrow$$

$$2Mg^{++} + 2CO_3^{--} + H_2O = \downarrow Mg(OH)_2CO_3 + CO_2$$

அமிலங்களிலும், அம்மோனியம் உப்புக்களிலும் இவ்வீழ் படிவு கரைகிறது (முயற்சி செய்). Na_2CO_3-க்கு பதிலாக $(NH_4)_2$ CO_3-ஐ வினைப்பொருளாக பயன்படுத்தி Mg^{++}-ஐ முழு மையாக வீழ்படிவடையச் செய்ய இயலாது. ஏனென்றால் வீழ் படிவடையும்போதே கரைதலும் நிகழ்ந்துகொண்டே இருக் கிறது.

$$2MgCl_2 + 2(NH)_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons \downarrow Mg(OH)_2CO_3 + 4NH_4Cl + CO_2 \uparrow$$

கரைசலில் அம்மோனியம் உப்பின் செறிவை அதிகரிக்க அம்மோனியம் உப்பை சேர்த்தால் $Mg(OH)CO_3$ வீழ்படிவு அடைவதேயில்லை. இச்சோதனையை செய்துபார்.

தொகுதி II-இன் எதிர் அயனிகளைக் கரையாத கார்பனேட்டுகளாக வீழ்படிவடையச் செய்ய $(NH_4)CO_3$ தொகுதி வினைப்பொருளாக பயன்படுகிறது என்பதை நாம் அறிவோம்; தொகுதி II-இல் Mg^{++} முழுவதையும் வீழ்படிவாகச் செய்ய இயலாது: தொகுதி I-இன் கரைசலில் இது முழுவதும் உள்ளது என்பதை உறுதிப்படுத்த NH_4Cl முன்னிலையில் தொகுதி II-இன் எதிர் அயனிகளை அம்மோனியம் கார்பனேட்டினால் வீழ்படிவடையச் செய்வது உகந்தது.

NH_4Cl முன்னிலையில் அம்மோனியம் கார்பனேட்டுடன் Mg^{++} செயல்படும் முறையை வைத்து Mg^{++}-ஐ முதல் தொகுதி அயனிகளுடன் சேர்ப்பதே சரியாகும் என்று முன்பே குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது.

23. தொகுதி I எதிர் அயனிகள் கலவைகளின் பகுப்பாய்வு

தொகுதி I எதிர் அயனிகளின் வினைகளை அறிந்த பின்னர் முக்கியமான வினைப்பொருள்களுடன் இவைகள் செயல்படுவதை ஒப்பிட்டறியலாம். (அட்டவணை 9). அட்டவணையில் கொட்டை எழுத்துக்களில் உள்ளவை எதிர் அயனிகளைக் கண்டறிவதற்கும் பிரிப்பதற்கும் உள்ள மிகத்தனிச் சிறப்பான வினைகளை அல்லது பண்புகளை குறிப்பிடுகின்றன. வீழ்படிவு (அல்லது நிறம்) உண்டாகாததை கோடு குறிக்கிறது.

தொகுதி I-இன் எதிர் அயனிகளின் வினைகளை ஆராய்ந்த போது கிடைத்த முடிவுகள் அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. (அ) K^+,Na^+ அயனிகளை கண்டறிவதில் NH_4^+ அயனி குறுக்கிடுகிறது (KH_2SbO_4-டன் நிகழும் வினையில்) (ஆ) தொகுதி I-இன் மற்ற எதிர் அயனிகள் NH_4^+ யும் Mg^{++} யும் கண்டறிவதில் குறுக்கிடுவதில்லை (இ) Na^+, Mg^{++} முன்னிலையில் K^+-ஐ கண்டறியலாம் (ஈ) கரைசலை ஆவியாக்கி கிடைக்கும் திண்மத்தை நன்கு சூடுபடுத்தி NH_4^+-ஐ நீக்கலாம். Mg^{++}-ஐ நீக்க காரத்துடன் வினைப்படுத்தி $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவடையச் செய்யலாம். தொகுதி I-இன் எதிர் அயனிகள் கலவைகளை பகுப்பாய்வதற்கு அவை

களின் வினைகளை அடிப்படையாகக் கொண்ட செய்முறையில் விவரங்கள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

பகுப்பாய்வை ஆரம்பிக்கும்போது ஒரு பொருளிலுள்ள அயனிகள் (அல்லது தனிமங்கள்) யாவை என்று கண்டறிவது மட்டும் பகுப்பாய்வின் நோக்கமல்ல. அதிலுள்ள முக்கியமான கூறுகளையும், மாசுகளையும் நிர்ணயிப்பதும் முக்கியமானதுதான் என்பதை மனதில் கொள்ள வேண்டும். ஈரச் சோதனைகளில் உண்டாகும் வீழ்படிவின் அளவைக்கொண்டு இதை நிர்ணயிப்பது எளிது; சுடர் சோதனைகளில் இத்தகைய முடிவுகளை எடுக்க இயலாது. பொருளின் பருமனறி பகுப்பாய்விற்குத் தகுந்த முறைகளை தேர்ந்தெடுக்க வேண்டியது முக்கியமான பிரச்சினையாக உள்ளது.

I-தொகுதி எதிர் அயனிகளின் பகுப்பாய்வில் சுடர் சோதனை உதவியால் Na^+, K^+ ஆகியவற்றை பின்ன முறையில் கண்டறியலாம். ஆனால் அத்தகைய சோதனைகள் போதுமானவை அல்ல.

சுடர் சோதனைகளை உறுதிப்படுத்துவதற்கு மட்டும் வைத்துக்கொண்டு Na^+, K^+ ஆகியவற்றை ஈரச்சோதனைகளால்தான் கண்டுபிடிக்கவேண்டும். மேலும் சுடர் சோதனையில் அளவுக்கு மிஞ்சிய நம்பிக்கை கொள்ளலாகாது. ஏனென்றால் சில தருவாய்களில் (சான்றாக Na^+-ஐ கண்டறிவதில்) மிகுந்த நுட்பத்தன்மையின் காரணமாக தவறுகள் ஏற்படவும் செய்யலாம்.

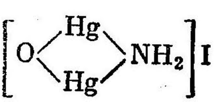
அயனிகளைத் தனித்தனியாக கண்டறிவதற்கு முன்பு அறிய வேண்டிய கரைசலின் pH-ஐ நிர்ணயிக்க வேண்டும். pH பகுப்பாய்வு வினைகளின் முக்கியமான நிபந்தனையாகும். மேலும் கரைசலின் இயல்பை இந்த pH நிர்ணயித்தல் காட்டுகின்றது. உதாரணமாக இலேசான அல்லது வீரியம் குறைந்த அமில வினை NH_4^+ அல்லது Mg^{++} இருப்பதை குறிக்கிறது. திறன் மிகுந்த அமில வினை (pH = 2) அமில உப்புக்கள் ($NaHSO_4$ போன்ற) தனித்த அமிலங்கள் இருப்பதையும், திறன் நிறைந்த காரத்தன்மை தனித்த காரங்கள் வீரியம் குறைந்த அமிலங்களின் உப்புகள் இருப்பதை குறிக்கின்றன. pH நிர்ணயித்தலின் முடிவுகளை அதனுடன் தொடர்பு கொண்ட தீர்ப்புகளுடன் பகுப்பாய்வு அறிக்கையில் சேர்த்து கற்பிப்பவரிடம் எஞ்சிய முடிவுகளுடன் சமர்ப்பிக்க வேண்டும்.

தொகுதி I எதிர் அயனிகள் கலவையின் பகுப்பாய்வு

1. கரைசலின் pH ஐ நிர்ணயிக்க பல நிறங்காட்டிகளை அல்லது பொதுமூல நிறங்காட்டியை பயன்படுத்தலாம் (பகுதி 17 பார்க்க).

2. அம்மோனியத்தை கண்டறிதல். பகுப்பாய்வின் தொடக்கத்தில் அம்மோனியத்தை கண்டறியவேண்டும். K^+, Na^+ ஆகியவற்றை கண்டறிவதில் இது குறுக்கிடுகிறது: ஆனால் இந்த அயனிகள் NH_4^+-ஐ கண்டறியும்போது குறுக்கிடுவதில்லை; ஏனென்றால் பகுப்பாய்வின் சூழ்நிலையில் அம்மோனியம் உப்பை காரத்துடன் சூடுபடுத்தும்போதுதான் அம்மோனியா உண்டாகிறது.

அம்மோனியம் NH_4^+ அயனியை கண்டறிய அறியவேண்டிய கரைசலின் ஒரு பகுதியுடன் (1-2 மி.லி.)* மிகையான (3-5 மி.லி.) NaOH-ஐ அல்லது KOH-ஐ சேர்த்து கொதிக்கும் வரை சூடு செய்யவேண்டும். சூடுபடுத்துவதை நிறுத்து சோதனைக் குழாயிலிருந்து வெளிப்படும் வாயுவை எச்சரிக்கையுடன் முகர்ந்து பார், நீரில் நனைக்கப்பட்ட சிவப்பு லிட்மஸ் தாளுடன் வாயுவை சோதித்துப் பார் (காரத்தால் நனைந்துள்ள சோதனைக்குழாயின் பக்கத்தை தொடாமல்) அறிய வேண்டிய கரைசலின் மற்றொரு பகுதியை நெஸ்லர் வினைப்பொருளுடன் வினைப்படுத்து (பகுதி 21-2 பார்). செம்பழுப்பு நிற வீழ்படிவு தோன்றினால்



அம்மோனியா உள்ளதென்பது நிச்சயம்.**

3 மக்னீசியத்தை கண்டறிதல். தொகுதி I-இன் மற்ற எதிர் அயனிகள் இத்துடன் குறுக்கிடாதிருப்பதால் மக்னீசியத்தையும் பின்ன முறையால் கண்டறியலாம்.

கரைசலின் ஒருபகுதிக்கு NH_4OH (அம்மோனியா மணம் வரும் வரை) NH_4Cl பின்னர் Na_2HPO_4 ஆகியவற்றை சொட்டு

---

* இங்கும் மற்ற இடங்களிலும் சொல்லப்பட்டுள்ள வினைப்பொருள்களின் கன அளவுகள் (மாறாக சொல்லப்பட்டிருந்தாலொழிய) தோராயமானவைகள்தான்.

** நெஸ்லர் வினைப்பொருள் $K_2[HgI_4]$-டன் காரத்தையும் கொண்டுள்ளது. இது மக்னீசியம் உப்புக்களுடன் $Mg(OH)_2$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது.

அட்டவணை 9

தொகுதி I எதிர் அயனிகளின் வினைகள்

வினைப்பொருள்கள்	எதிர் அயனிகள்			
	K^+	Na^+	NH_4^+	Mg^{++}
$NaHC_4H_4O_6$	வெண்ணிற படிக வீழ்படிவு $KHC_4H_4O_6$	...	வெண்ணிற படிக வீழ்படிவு $NH_4HC_4H_4O_6$	...
$Na_3[Co(No_2)_6]$	மஞ்சள் நிற படிக வீழ்படிவு $K_2Na[CO(No_2)_6]$	...	மஞ்சள் நிற படிக வீழ்படிவு $(NH_4)_2Na[CO(NO_2)_6]$	...
KH_2SbO_4	...	வெண்ணிற படிக வீழ்படிவு NaH_2SbO_4	வெண்ணிற தூள் போன்ற படிவு $HSbO_3$	வெண்ணிற படிக வீழ்படிவு $Mg(H_2SbO_4)_2$
CH_3COOH+ $(CH_3COO)_2Zn+$ $(CH_3COO)_2UO_2$	... *	படிக மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு $CH_3COONa\cdot$ $(CH_3COO)_2Zn\cdot$ $3(CH_3OOO)_2UO_2\cdot$ IH_2O	...	...
KOH, NaOH	...	...	NH_3 வெளிப்படுகிறது	வெண்ணிற தூள் போன்ற வீழ்படிவு $Mg(OH)_2$

நெஸ்லர் வினைப் பொருள் $K_2[HgI_4]+KOH$	...	...	செம்பழுப்பு நிற வீழ்படிவு $[OHg_2NH_2]I$	வெண்ணிற தாள் போன்ற வீழ்படிவு $Mg(OH)_2$
$Na_2HPO_4+NH_4OH$ NH_4Cl முன்னிலையில்	...	...	...	$MgNH_4PO_4$ வெண்ணிற படிக வீழ்படிவு
8-ஹைட்ராக்சி குயனொலின்	...	...	...	$Mg(C_9H_6NO)_2$ பச்சையான மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு
p-நைட்ரோ பென்சீன்-அஸோரிசார்சினுல்	...	...	...	ஆழ்ந்த நீல நிற வீழ்படிவு அல்லது கரைசல்
$(NH_4)_2CO_3+NH_4Cl$	...	...	...	வீழ்படிவு இல்லை
உப்புகளை சூடுபடுத்தினுல்	ஆவியாவதில்லை	ஆவியாவதில்லை	ஆவியாகும்	ஆவியாவதில்லை
சுடர் நிறம்	கருஞ்சிவப்பு	மஞ்சள்	...	...

* K^+ செறிவு அதிகமாயுள்ளபோது $CH_3COOK.(CH_3COO)_2UO_2$ வீழ்படிவடையலாம்.

சொட்டாகச் சேர். வீழ்படிவு உண்டாகவில்லையென்றால் கரைசலை வைத்திரு.

வெண்ணிற படிக வீழ்படிவான $MgNH_4PO_4$; Mg^{++} இருப்பதை காட்டுகிறது.

பகுதி 22-4 -இல் காட்டியபடி ஒரு சொட்டு கரைசலை நுண்படிக ஆய்வு முறையில் சோதிக்கவும், அல்லது Mg^{++}-ஐ p-நைட்ரோபென்ஜீன்-அஸோ-ரிசார்சினலுடன் (பகுதி 22·5) வினைப்படுத்தியோ அல்லது 8-ஹைட்ராக்சிகுயினொலினுடன் (பகுதி 22-3) வினைப்படுத்தியோ கண்டறியலாம்.

4. அம்மோனியம் அயனியை நீக்குதல்: NH_4^+ அயனி இருந்தால்* K^+-ஐ கண்டறிவதற்கு முன்பு நீக்கிவிடவேண்டும். எல்லாக் கரைசலையும் ஒரு பீங்கான் கிண்ணத்திற்கு மாற்று. வெண்புகை வராத வரையில் இதை நன்றாக சூடு செய். உலர்ந்த திண்மத்தில் ஒரு சில படிகங்களை நீரில் கரைத்து நெஸ்லர் வினைப்பொருளுடன் சோதித்துப் பார். அம்மோனியம் முழுவதும் நீக்கப்பட்டது உறுதிப்படுத்தப்பட்ட பின்னர் சிறிதளவு உலர்ந்த திண்மத்தை சுடர் சோதனைக்கு வைத்துக்கொண்டு (கீழே பார்க்க, 7) எஞ்சியதை சிறிதளவு சூடான நீரில் (2-3 மி.லி.) கரை (மிகுதியான நீரை பயன்படுத்தினால் கரைசல் மிகவும் நீர்த்ததாகிவிடும், எனவே K^+, Na^+ ஆகியவற்றின் சோதனைகள் நடைபெறா).

ஆவியாக்கலின்போது மக்னீசிய உப்புக்கள் நீராற் பகுப்பு அடைந்து நீரில் சுமாராகக் கரையும் ஒரு கார உப்பை $MgOHCl$ கொடுக்கின்றன. ஆகையால் திண்மம் முழுதும் நீரில் கரையவில்லையென்றால் திரவத்தை வடிகட்டி கரையாத திண்மத்தை நீக்கிவிடவேண்டும்; வடிநீரைக் கொண்டு K^+, Na^+-கான சோதனைகளை பின்வருமாறு செய்யவும்.

5. பொட்டாசியத்தைக் கண்டறிதல்: முடிவில் கிடைக்கும் கரைசலை லிட்மஸ்** தாளுடன் சோதிக்கவும். கரைசலின் ஒரு

---

* NH_4^+ இல்லையென்றால் இந்தச் செயல்முறை தேவையில்லை. K^+, Na^+ ஆகியவற்றை நேரடியாக கண்டறியலாம். தொகுதி II எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்ய $(NH_4)_2CO_3$-ஐ சேர்க்கும்போது முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் NH_4 உட்புகுகிறது என்பது நினைவு கூறத்தக்கது. NH_4^+-ஐ நீக்குவதற்குப்பதில் பிரிகையடையாத $(CH_2)_6N_4$ மூலக்கூறுகளாக மாற்றிவிடலாம்.

** கரைசலை சோதிக்க ஒரு சொட்டுக் கரைசலை கண்ணாடித் தண்டினை லெடுத்து ஒரு நீல லிட்மஸ் (அல்லது சிவப்பு) தாள் மீது வை. கரைசல் அமிலத் தன்மையோடிருந்தால் K^+ அயனிக்கான சோதனையில் $Na_3[Co(NO_2)_6]$-டன் சிறிதளவு CH_3COONa-ஐ சேர்.

பகுதியை $Na_3[Co(NO_2)_6]$-டன் வினைப்படுத்தி K^+-க்கு சோதனை செய்யவும். உடனே வீழ்படிவு தோன்றவில்லையென்றால் கரைசலை வைத்திரு. மஞ்சள் நிற $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ வீழ்படிவு K^+ இருப்பதை காட்டுகிறது.

மற்றொரு முறையில் ஒரு சொட்டுக் கரைசலை கண்ணாடித் தட்டில் எடுத்துக்கொண்டு உலரும் வரை ஆவிப்படுத்து, குளிர்வித்து K^+-இன் நுண்படிக ஆய்விற்கு பயன்படும் வினைப்பொருள் ஒரு சொட்டை சேர்க்கவும். 1-2 நிமிடங்களுக்குப் பிறகு வீழ்படிவை நுண்நோக்கியால் ஆராயவும். கருப்பு நிற கன சதுர படிகங்களாக $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ தோன்றுவது K^+ இருப்பதை நிரூபிக்கிறது.*

6. சோடியத்தை கண்டறிதல். சிங்க் யுரேனைல் அசிட்டேட் 0.5 மி.லி. கரைசல் எடுத்துக்கொள், 2-3 சொட்டுகள் நடுநிலையான அறிய வேண்டிய கரைசலைச் சேர், சோதனைக்குழாயின் பக்கங்களை கண்ணாடித் தண்டினால் தேய். மஞ்சள் நிற படிக சிங்க் சோடியம் யுரேனைல் அசிட்டேட் வீழ்படிவு Na^+ இருப்பதை குறிக்கிறது.

கரைசலில் அதிகமாக K^+ இருந்தால் $CH_3COOK.(CH_3COO)_2UO_2$ வெண்ணிற படிக வீழ்படிவு உண்டாகிறது. ஆகவே K^+ இருக்குமானால் கரைசலை சம கன அளவு வாலைவடி நீருடன் சேர்த்து விளாவ வேண்டும். நன்றாக கலந்த பின்னர் விளாவிய கரைசலை சோதிக்க வேண்டும். வீழ்படிவடையும் இரட்டை உப்பை $CH_3COOK.(CH_3COO)_2UO_2$ சோடியம் அயனி Na^+ கொடுக்கும் வீழ்படிவிலிருந்து வேறுபடுத்திக் காணலாம். இதற்கு தெளிவற்ற திரவத்தை நுண்நோக்கியால் காணவும். சோடியம் அயனி Na^+ கொடுக்கும் வீழ்படிவு எண்முகி, நான்முகி படிகங்களை கொண்டுள்ளது. ஆனால் $CH_3COOK.(CH_3COO)_2UO_2$ படிகங்கள் ஊசி போன்றுள்ளன.

அடுத்த முறையில் கண்ணாடித்தட்டில் எடுக்கப்பட்ட ஒரு சொட்டுக் கரைசலை உலரும் வரை ஆவியாக்கி, குளிர்வித்து, ஒரு சொட்டு சிங்க் யுரேனைல் அசிட்டேட் கரைசலைச் சேர். 1-2 நிமிடங்கள் கடந்தபின் நுண் நோக்கியால் ஆராய்.

$CH_3COONa\text{-}(CH_3COO)_2UO_2$ படிகங்கள் உண்டாவது Na^+ இருப்பதை நிரூபிக்கிறது.

---

* NH_4^+ வும் இந்த இரண்டு வினைகளில் கொடுக்கிறது என்பது நினைவிருக்கட்டும். அதை நீக்காவிட்டால் தவறாக K^+ ஐக் காணலாம்.

குறிப்பு: மக்னீசியம் அயனி Mg^{++} இல்லாதபோது Na^{+}-ஐ கண்டறிய KH_2SbO_4-டன் நிகழும் வினையை பயன்படுத்தலாம். படிக வீழ்படிவாக NaH_2SbO_4 உண்டாவது Na^{+} இருப்பதை குறிக்கிறது. மக்னீசிய அயனி Mg^{++} இருக்குமானால் அதை நீக்கிய பின்னரே இச்சோதனையை செய்யலாம். ஏனென்றால் KH_2SbO_4-டன் Mg^{++} வெண்ணிற படிக வீழ்படிவாக $Mg(H_2SbO_4)_2$-ஐ கொடுக்கிறது. இது NaH_2SbO_4-லிருந்து தோற்றத்தில் வேறுபட்டிருக்காது. Mg^{++}-ஐ பிரிக்க கரைசலை ஒரு பீங்கான் கிண்ணத்திற்கு மாற்று. அது காரத்தன்மை அடையும் வரை KOH-ஐ சேர். (K^{+}-க்கு முன்பே சோதனை செய்து விட்டமையால் இதை அநுமதிக்கலாம்). கொதிக்க வைத்து வீழ்படிவான $Mg(OH)_2$-ஐ வடிகட்டி நீக்கு, சோடியத்திற்கு சோதனை செய்யு முன்பு காரத்தன்மை உடைய வடிநீரை HCl-ஆல் நடுநிலைப் படுத்து. இதற்குத் தக்க செய்முறை பின்வருமாறு உள்ளது. முதலில் HCl-ஐ சேர்த்து அமிலமாக்கு, கரைசலை பீங்கான் கிண்ணத்தில் எடுத்துக்கொண்டு உலர்ந்த திண்மம் கிடைக்கும் வரை ஆவியாக்கு. எஞ்சிய திண்மத்தை இலேசாக சுட்டு மிகையாக உள்ள HCl-ஐ நீக்கு. குளிர்ந்த பின் சுட்ட திண்மத்தை (KCl, NaCl) 1-2 மி. லி. நீரில் கரைத்து தேவைப்பட்டால் வடிகட்டி KH_2SbO_4-டன் வினைப்படுத்தி Na^{+}-அயனிக்கான சோதனையை செய்.

7. K^{+}, Na^{+} ஆகியவற்றிற்கான உறுதிப்படுத்தும் சோதனைகள். சுடர் சோதனையால் K^{+}, Na^{+} இருப்பதை உறுதிப்படுத்துவது நல்லது. இதற்கு சுடரை கண்ணால் (Na^{+} சோதனை) இண்டிகோ கரைசல்மூலம் அல்லது நீலக்கண்ணாடி (K^{+} சோதனை) மூலம் நோக்கலாம்.

பின்ன முறையால் பொட்டாசியம், சோடியம் ஆகியவற்றை கண்டறிதல். அறிய வேண்டிய கரைசலில் II-V தொகுதிகளின் எதிர் அயனிகள் இருந்தால் அவைகள் முன்னதாக வீழ்படிவடைகின்றன. இவைகளை நீக்கிய பின்னர் எஞ்சியுள்ள கரைசலில் I தொகுதி அயனிகள் உள்ளதை கண்டறியலாம். பிரித்தல் வினைகளின் போது கரைசலில் இருக்கவேண்டிய அயனிகளில் ஒரு பகுதி எப்போதும் இழக்கப்படுகிறது. ஏனென்றால் பரப்புக் கவர்ச்சி போன்ற காரணங்களால் அயனிகள் ஓரளவு வீழ்படிவுடன் சேர்ந்து சென்றுவிடுகின்றன (பகுதி 41-ஐ பார்). ஆகையால் தொகுதி I அயனிகளை பகுப்பாயும் நிலையை அடையும் போது கரைசலிலுள்ள அவ்வயனிகளின் செறிவு மிகக்குறைவாக உள்ளது. மேலும் K^{+}, Na^{+} ஆகியவற்றிற்கான சோதனைகளின்

நுட்பத்தன்மை குறைவாக இருப்பதால் முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் சில வேளைகளில் கண்டறிய முடியாமற் போய்விடும். அத்தகைய தவறுகள் ஏற்படாதிருக்க முன்னேற்பாடாக K^+-யும் Na-யும் முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் கண்டறியாமல் பின்னமுறையால் சோதித்து அறிந்து கொள்ளலாம். அதாவது மூலக் கரைசலில் ஒரு பகுதியை எடுத்துக்கொண்டு நேரடியாக பின்வருமாறு செய்:

(அ) பொட்டாசியம் அயனியை கண்டறிதல். அம்மோனியம் இருந்தால்* 1-2 மி.லி. கரைசலுடன் சம கன அளவு 40% ஃபார்மால்டிகைடு (ஃபார்மலின்) CH_2O கரைசலைச் சேர்த்து NH_4^+ அயனிகளைப் பிரிகையடையாத உருட்ரோப்பினை $(CH_2)_6N_4$ மாற்று. பிறகு ஒரு சொட்டு பினுப்தலினைச் சேர். இத்துடன் வேதித் தூய்மையான Na_2CO_3 கரைசலை, கரைசல் சிவப்பாக மாறும் வரை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். அம்மோனியம் அயனிக்கும் ஃபார்மால்டிகைடுக்கும் வினைநிகழ்ந்தபோது தோன்றிய அமிலம் இதனால் நடுநிலைப்படுத்தப் படுகிறது. Mg^{++}-டன் மற்ற தொகுதி அயனிகளும் வீழ்படிவடைகின்றன. வடிகட்டி வீழ்படிவை நீக்கிவிடு (கார்பனேட்டுகள், கார கார்பனேட்டுகள், ஹைட்ராக்சைடுகள்). வடிநீரின் சிவப்பு நிறம் மறையும் வரை 2N அசிட்டிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து பின்னர் $Na_3[Co(NO_2)_6]$-ஐ சேர்த்து K^+-க்கு சோதனை செய்.

(ஆ) சோடியத்தை கண்டறிதல். கரைசலின் மற்றொரு பகுதிக்கு வேதித் தூய்மையான K_2CO_3 கரைசலைச் சேர். வீழ்படிவடைதல் முழுமையாய் நடைபெற்றுள்ளதா என்று பார்த்து வடிகட்டி வீழ்படிவை நீக்கு. வடிநீரை 2N அசிட்டிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து இலேசான அமிலத்தன்மை அடையச் செய் (லிட்மஸ் தாளுடன் சோதித்துப் பார்). 2-3 சொட்டுகள் இக் கரைசலை சுமாராக 0.5 மி.லி. சிங்க் யுரெனைல் அசிட்டேட் கரைசலுடன் சேர். படிக வீழ்படிவு உண்டாகிறது. நுண்நோக்கியால் பார்க்கும்போது எண்முகி வடிவ படிவங்கள் தெரிகின்றன (படம் 8. பார்). இது Na^+ இருப்பதை குறிக்கிறது. சோடியம் இல்லாவிட்டால் ஊசி வடிவ படிகங்கள் CH_3COOK; $(CH_3COO)_2UO_2$ தோன்றலாம்.

* அம்மோனியம் இல்லையென்றால் ஃபார்மால்டிகைடு சேர்க்கவேண்டிய அவசியமில்லை. அத்தருவாய்களில் கரைசலுடன் பினுப்தலின் முன்னிலையில் வேதித் தூய்மையான Na_2CO_3-ஐ சேர்க்கவும். சோடியம் கார்பனேட்டுடன் உண்டாக்கும் வீழ்படிவை நீக்கி கிடைக்கும் வடிநீரை ஆவியாக்கி, சூடு செய்தும் NH_4^+-ஐ நீக்கலாம்.

பொட்டாசியம், சோடியம் மாசுகளாக இல்லாத வேதித் தூய்மையான Na_2CO_3, K_2CO_3 முறையே மேற்கண்ட சோதனைகளில் பயன்படுத்த வேண்டும்.

வினாக்களும் கணக்குகளும்

1) தொகுதி I எதிர் அயனிகள் எல்லாவற்றையும் ஒரே வினைப்பொருளால் வீழ்படிவடையச் செய்ய இயலுமா ?

2) பொட்டாசியம் அயனியை K^+ கண்டறிய $NaHC_4H_4O_6$-ஐ பயன்படுத்தும் வினைக்கு ஏற்ற சூழ்நிலைகள் யாவை ?

3) காரக் கரைசலில் $Na_3[Co(NO_2)_6]$-டன் வினைப்படுத்தி K^+-ஐ ஏன் கண்டறிய இயலாது ? கரைசலில் மிகையான வீரியமிக்க அமிலம் இருந்தால் இவ்வினைக்கான செய்முறை யாது என்று விவரி.

4) சோடியத்தை Na^+ KH_2SbO_4-ஆல் கண்டறியும் வினையின் நிபந்தனைகளை கூறு. இவ்வினைப்பொருள் அமிலங்களாலும் அம்மோனியம் உப்புக்களாலும் அடையும் மாற்றங்கள் யாவை ?

5) அம்மோனியம் அயனிக்கான சோதனைகள் யாவை ? இது கரைசலிலிருந்து எவ்வாறு நீக்கப்படுகிறது, ஏன் ?

6) தொகுதி I-இன் மற்ற எதிர் அயனிகளிலிருந்து Mg^{++}-ஐ எவ்வினைகளால் பிரித்தறிவாய் ? இதை ஏன் தொகுதி I-இல் சேர்க்க வேண்டும் ? ஏன் தொகுதி II-இல் சேர்க்கலாகாது?

7) டைசோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட் Mg^{++}-டன் NH_4OH முன்னிலையில் வினைப்படுவதற்கான சமன்பாட்டை எழுது. இச்சோதனையில் NH_4Cl-ஐ ஏன் சேர்க்க வேண்டும்?

8) Mg^{++} அயனியை கண்டறிய காரங்களை பயன்படுத்தலாமா ? தொகுதி I-இன் எந்த எதிர் அயனிகள் இவ்வினையில் குறிக்கிடும்?

9) தொகுதி I-இன் மற்ற எதிர் அயனிகளிலிருந்து Mg^{++} எவ்வாறு பிரிக்கப்படுகிறது ? இப்பிரித்தலின் நோக்கம் என்ன ? அம்மோனியம் உப்புக்களை நீக்குவதற்கு முன்பு இதைச் செய்யலாமா ?

10) தொகுதி I-இன் எந்த அயனிகள் K^+ கண்டறிவதில் குறிக்கிடுகின்றன ? தொகுதி I-இன் இவ்வயனிகள் KH_2SbO_4-டன் வினைப்படுத்தி Na^+-ஐ கண்டறிவதில் குறிக்கிடுகின்றன.

11) சோடியம் அயனியை Na^+ கண்டறிவதற்கு கிடைக்கும் ஒரே வினைப்பொருள் KH_2SbO_4-ஆக உள்ளபோது தொகுதி I-இன் எல்லா எதிர் அயனிகளையும் கொண்ட கலவையை கண்டறிவதற்கான முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வின் செய்முறையை வழிவகு.

12) அ. K^+ ஆ. Na^+ இவைகளை கண்டறிவதற்கு முன்பு அமிலக் கரைசல்களை நடுநிலைப்படுத்த எதை சேர்க்கவேண்டும்?

13) பகுப்பாய்வின்போது கரைசலிலிருக்கும் அம்மோனியம் உப்புக்கள் முழுவதும் நீக்கப்பட்டுள்ளனவா என்று ஒரு பகுப்பாய்வாளர் சோதிக்கவில்லை. இதன் பகுப்பாய்வின் முடிவுகளில் என்ன தவறுகள் ஏற்படும்?

14) தொகுதி I எதிர் அயனிகளின் கலவைகளை பின்ன முறையால் பகுப்பாய்வதற்கு பயன்படும் ஈரச்சோதனைகளை கூறு.

3. தொகுதி II எதிர் அயனிகள்

கொள்கைப் பகுதிகள்

தனிப்பட்ட அயனிகள் அல்லது ஒரு தொகுதியின் அயனிகளுடைய கரையாத சேர்மங்கள் வீழ்படிவாகும் பல தறுவாய்களைத் தொகுதி II எதிர் அயனிகள் ஆய்வில் காண நேரிடும். பண்பறி பகுப்பாய்வின் மிக முக்கியமான ஒரு செயலான இதைக் கட்டுப்படுத்துவதற்கு வீழ்படிவாதல், அதற்கு எதிரான வீழ்படிவு கரைதல் ஆகியவற்றைப் பற்றிய கொள்கையினை நன்கு புரிந்துகொள்ள வேண்டும். எனவே, பண்பறி பகுப்பாய்வின் இக் கொள்கை அடிப்படைகளையும் தொகுதி II எதிர் அயனிகளின் பகுப்பாய்வு செய்முறையையும் இந்த அத்தியாயத்தில் காணலாம்.

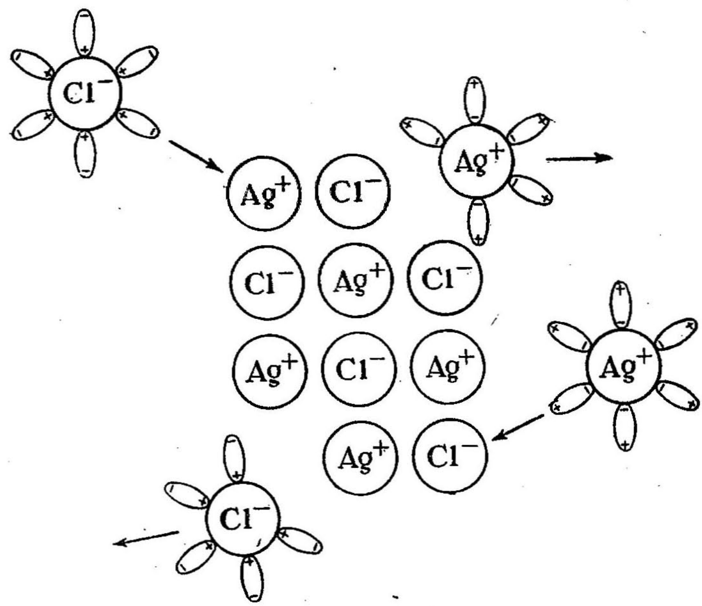
24. கரைதிறன் பெருக்கம்

மின்பகுளிக் கரைசல்களில் அயனிச் சமநிலை உள்ளதற்குச் சில எடுத்துக்காட்டுகளைப் பகுதிகள் **11, 12**-ல் கண்டோம். இக் கரைசல்கள் ஒருபடித்தான அமைப்புகள். பூரிதக் கரைசல் வீழ்படிவுடன் உள்ளது போன்ற சிக்கலான பலபடித்தான அமைப்புகளையும் (heterogeneous systems) நாம் பகுப்பாய்வில் ஆராய வேண்டியுள்ளது. மேற்கண்ட அமைப்பில் பூரிதக் கரைசலும் வீழ்படிவும் பலபடித்தான அமைப்பின் வெவ்வேறு நிலைமைகள் ஆகும்.

பகுப்பாய்வு வீழ்படிவு வினைகளில் இத்தகைய அமைப்புகளைத்தான் நாம் காண்கின்றோம். எனவே, அத்தகைய அமைப்புகளை ஆராய்வது பகுப்பாய்வு வேதியியலில் மிகுந்த முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளது. எனவே, அதை விரிவாக ஆராயலாம்.

சான்றாக, குறைவான கரைதிறனுள்ள AgCl உப்பை நீரோடு சேர்ப்பதாகக் கொள்வோம். படிகத்திலுள்ள Ag^+, Cl^-

அயனிகள் அருகிலுள்ள நீர் இரு முனையிகளால் கவரப்பட்டுப் படிகத்தின் பரப்பிலிருந்து விடுபட்டு நீரேறிய அயனிகளாகக் கரைசலுக்குள் செல்கின்றன. இதற்கு எதிரான AgCl வீழ்படிவடை



படம் 15. சில்வர் குளோரைடு, AgCl கரைதல்

தல் என்ற செயல்முறையும் அதே சமயத்தில் நடைபெறுகிறது. இச் செயல்முறையின்போது நீரேறிய Ag^+, Cl^- அயனிகள் கரைசலில் திரியும்போது AgCl படிகங்களின் பரப்பில் மோதி மாறுன மின்னேற்றம் பெற்ற அயனிகளால் கவரப்படுகின்றன; சில தறுவாய்களில் இவை நீர் நீக்கம் அடைந்து படிகப்பரப்பில் மீண்டும் படிகின்றன. இது படம் 15-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.

எப்போதும்போல் எதிர்மாறுன இவ்விரண்டு செயல்முறைகளும் இயங்குசமநிலையை அடைகின்றன. அப்போது திண்ம நிலையின் ஓர் அலகுபரப்பிலிருந்து வெளியேறும் Ag^+, Cl^- அயனிகளின் எண்ணிக்கையும் கரைசலிலிருந்து படிகின்ற அயனிகளின் எண்ணிக்கையும் சமமாயிருக்கும். சமநிலை எய்தியபோது கரைசலில் Ag^+, Cl^- அயனிகளின் அளவு அதிகரிப்பதும் திண்ம நிலையின் அளவு குறைவதும் நின்றுவிடுகின்றன; பூரிதக் கரைசல்

உண்டாகிறது. ஆகவே, பூரிதக்கரைசல் அதன் திண்ம நிலைமையுடன் இயங்கு சமநிலையில் உள்ளது.

இச் சமநிலையைக் கட்டுப்படுத்தும் பொது விதியைக் காண்போம்: கரைசலுக்கு Ag^+, Cl^- அயனிகள் மாற்றப்படும் வீதம் (v_1) இவ்வயனிகள் AgCl படிகங்களில் படியும் வீதம் (v_2) ஆகியவற்றிற்கான சமன்பாடுகளை எழுதுவோம்:

வீதம் v_1 (அதாவது, திண்ம நிலையின் ஓர் அலகு பரப்பிலிருந்து ஓர் அலகு நேரத்தில் கரைசலுக்குச் செல்லும் Ag^+, Cl^- அயனிகளின் அளவு) ஓர் அலகு திண்மப் பரப்பிலுள்ள அயனிகளின் எண்ணிக்கையின் நேர் விகிதத்திலுள்ளது. இந்த அயனிகளின் எண்ணிக்கை காலத்துடன் மாறுபடுவதில்லை. எனவே, குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் கரைதல் வீதம் மாறாமல் மாறிலியாயுள்ளது எனலாம்.

$$v_1 = k_1$$

Ag^+, Cl^- அயனிகள் Ag Cl படிகங்களில் படியும் வீதம் (v_2) திண்மத்தின் ஓர் அலகு பரப்பில் ஓர் அலகு நேரத்தில் Ag^+, Cl^- அயனிகள் மோதும் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்துள்ளது: கரைசலில் அயனிகளிடைப்பட்ட விசைகள் இல்லாமலும் அயனிகளின் வேகம் குறைவாகவும் (இதன் காரணமாக மோதல்களின் எண்ணிக்கையும் குறைவாகும்) உள்ளபோது மோதல்களின் எண்ணிக்கை கரைசலிலுள்ள Ag^+,Cl^- அயனிகளின் செறிவுடன் நேர் விகிதத்திலிருக்கும். இவ் விசைகளைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டால் வினைத்திறனைச் செறிவுக்குப் பதிலாகப் பயன்படுத்த வேண்டியுள்ளது. ஆகையால்,

$$v_2 = k_2\, a_{Ag^+} .\, a_{Cl^-}$$

இங்கு k_2 தகவுப் பொருத்த மாறிலி; வெப்பநிலை மாறாதபோது மாறிலியாக உள்ளது.

சமநிலையில் $v_2 = v_1$, அதாவது,

$$k_2\, a_{Ag^+} .\, a_{Cl^-} = k_1$$

$$a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = \frac{k_1}{k_2} = SP_{AgCl} \cdot \qquad (1)$$

எனவே, குறைவான கரைதிறனுள்ள மின்பகுளியின் கரைசலிலுள்ள அயனிகளின் அயனி வினைத்திறன்களின் பெருக்குத்

தொகை மாறு வெப்ப நிலையில் மாறிலியாக உள்ளது. ஒரு பொருளின் கரையும் திறனை இம் மாறிலி காட்டுவதால் இதைக் கரைதிறன் எனலாம். இதைக் குறிப்பிட SP^* என்ற குறியீட்டைப் பயன்படுத்தலாம்.

சரியாகச் சொல்வதென்றால் திண்ம நிலையில் ஓர் அலகு பரப்பில் உள்ள Ag^+, Cl^- அயனிகளின் எண்ணிக்கை மாறாதது என்ற கருத்து முற்றிலும் உண்மையாகாது.

இதற்குக் காரணம் கரைசலில் மிகையாக உள்ள பொது அயனிகள் (Ag^+, Cl^-) வீழ்படிவடைதலின்போது படிகங்களின் மேல் பரப்புக் கவர்ச்சி அடைகின்றன; பரப்புக் கவர்ச்சி அடையும் அயனிகளின் அளவு கரைசலிலுள்ள அவ் வயனிகளின் செறிவைப் பொறுத்துள்ளதால் திண்ம நிலைமையில் ஓர் அலகு பரப்பிலுள்ள Ag^+, Cl^- அயனிகளின் அளவு செறிவைப் பொறுத்துள்ளது என்று தெரிகிறது. இருப்பினும், இம் மாறுதல்கள் முடிவை மாற்றுவதில்லை என்பதை எளிதில் காட்டலாம்.

ஒவ்வொரு வகை அயனிகளின் சமநிலையைத் தனித்தனியாக நோக்குவோம்.

(1) Ag^+ அயனிகள் கரைசலுக்குள் செல்லும் வீதம் (v_1) திண்ம நிலைமையில் ஓர் அலகு பரப்பில் உள்ள அயனிகளின் எண்ணிக்கையுடன் (n_1) நேர் விகிதத்திலுள்ளது. அதாவது,

$$v_1 = k_1 \cdot n_1$$

Ag^+ அயனிகள் படியும் வீதம் பின்வருவனவற்றுடன் நேர் விகிதத்தில் உள்ளது.

(அ) Ag^+ அயனிகள் திண்ம நிலைமையின் ஓர் அலகு பரப்பில் ஓர் அலகு நேரத்தில் ஏற்படுத்தும் மோதல்கள்; எனவே a_{Ag^+}

(ஆ) ஓர் அலகு பரப்பில் உள்ள Cl^- அயனிகளின் (Ag^+ அயனிகளைக் கவரக்கூடிய) எண்ணிக்கை (n_2)

$$v_2 = k_2 \cdot n_2 \cdot a_{Ag^+}$$

சமநிலையில் $v_1 = v_2$, அதாவது,

$$k_1 \cdot n_1 = k_2 \cdot n_2 \cdot a_{Ag^+} \qquad (2)$$

* Lp, L அல்லது Sp என்ற குறியீடுகளும் சில சமயங்களில் பயன்படுகின்றன.

(2) அதே போன்று கரைசலுக்குள் Cl^- அயனிகள் செல்லும் வீதம் (v_3)

$$v_3 = k_3 \cdot n_2$$

இந்த அயனிகள் திண்மத்தின் பரப்பில் படியும் வீதம் (v_4)

$$v_4 = k_4 \cdot n_1 \cdot a_{Cl^-}$$

சமநிலையில் $v_3 = v_4$ அல்லது

$$k_3 \cdot n_2 = k_4 \cdot n_1 \cdot a_{Cl^-} \qquad (3)$$

தனிப்பட்ட அயனிகளுக்கான பகுதி சமன்பாடுகள் (2), (3)-களைப் பெருக்கி இந்த அமைப்பு முழுவதற்குமான பொதுச் சமநிலைச் சமன்பாட்டைப் பெறலாம்.

$$k_1 \cdot n_1 \cdot k_3 \cdot n_2 = k_2 \cdot n_2 \cdot a_{Ag^+} \cdot k_4 \cdot n_1 \cdot a_{Cl^-}$$

சமன்பாட்டின் இருபக்கங்களிலும் உள்ள n_1, n_2 ஆகியவற்றை நீக்கிவிடலாம். ஆகையால் AgCl படிகத்தில் ஓர் அலகு பரப்பில் எவ்வளவு Ag^+, Cl^- அயனிகள் இருந்தபோதிலும், அவைகளின் அளவு வீழ்படிவாதலின்போது எப்படி மாறுபட்டாலும் கடைசியில் முடிவுகள் பாதிக்கப்படுவதில்லை.

மாறிலிகள் k_2, k_4-களைச் சமன்பாட்டின் இடப்பக்கத்திற்குக் கொண்டு சென்றால்

$$\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

$\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}$ என்ற விகிதம் SP_{AgCl} என்றால் மேலே காட்டியதுபோல் சமன்பாடு (1) ஐப் $\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}$ பெறலாம்.

மின் பகுளிகளின் பிரிகைச் சமன்பாட்டில் வேறுபட்ட அயனிகளுடைய குணகங்கள் ஒன்று இல்லையென்றால் கரைதிறன் பெருக்கச் சமன்பாட்டில் அவைகளின் வினைத்திறன்களை ஒத்த படிகளுக்கு உயர்த்த வேண்டும். சான்றாக

$$SP_{Ca_3(PO_4)_2} = a^3_{Ca^{++}} \cdot a^2_{PO_4^{---}}$$

ஓர் அயனியின் செறிவை வினைத்திறன் குணகத்தால் பெருக்கினால் அதன் வினைத்திறனைப் பெறலாம். எனவே SP AgCl சமன்பாட்டைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்:

$$SP_{AgCl} = [Ag^+] . [Cl^-] . f_{Ag^+} . f_{Cl^-}$$

கரைதிறன் AgCl-க்கு மிகக் குறைவாக உள்ளதால் பூரிதக் கரைசலில் அயனிச் செறிவு குறைவாகவும், அயனிகளிடைப் பட்ட விசைகளின் விளைவுகள் ஒதுக்கத்தக்கதாகவும் உள்ளன. ஆகையால் f_{Ag^+}-ம் f_{Cl^-}-ம் ஒன்றுக்குச் சமமாக இருக்கும் என்று எண்ணுவதால் அதிகப் பிழை உண்டாகாது. இது தோராயமான சமன்பாட்டைக் கொடுக்கிறது.

$$SP_{AgCl} \approx [Ag^+] . [Cl^-]$$

எளிதில் கரையக்கூடிய மின்பகுளிகளாயிருந்தால் அயனிகளின் வினைத்திறன் குணகம் 1 இராது; எனவே, வினைத்திறன்களுக்குப் பதில் அயனிச்செறிவைப் பயன்படுத்த இயலாது. கரைசலில் மற்ற மிகு அளவு மின்பகுளிகள் இருந்தால், AgCl போன்ற குறைவான கரைதிறன் உள்ளவைகளுக்கு இவ் விதியைப் பயன்படுத்த இயலாது. அதாவது, வினைத்திறனுக்குப் பதில் செறிவைப் பயன்படுத்தக் கூடாது. கரைதிறன் பெருக்கம் சம்பந்தப்பட்ட கணக்கீடுகள் மிகத் துல்லியமாக இருக்கவேண்டுமென்ற அவசியமில்லை. மேலும் வினைத்திறனைப் பயன்படுத்துவது அசௌகரியமாக உள்ளது. கரைசலில் மிகு அளவு மின் பகுளிகள் இருந்தால்கூட வினைத்திறன்களுக்குப் பதில் செறிவுகள்தாம் பல தறுவாய்களில் பயன்படுகின்றன. இதனால் உண்டாகும் தவறு ஒதுக்கப்படுகிறது.

இப்படிச் சுருக்கிய பிறகும்கூடக் கரைதிறன் பெருக்கம் வேதியியல் பகுப்பாய்வில் மிகுந்த முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளது. பகுப்பாய்வின் செயல்முறைகளில் ஏற்படும் சிக்கல்களைப் பொருள்படுத்துவதில் இவ்விதி பெரிதும் உதவுகிறது. இதன் முடிவுகளெல்லாம் சோதனைகளுடன் எப்போதும் பண்பறி ரீதியாக ஒத்துள்ளன. ஆகையால், வினைத்திறன் குணகங்களற்ற கரைதிறன் பெருக்கச் சமன்பாட்டை நாம் பயன்படுத்தலாம். மிகுந்த தேவை ஏற்படும்போது மட்டும் வினைத்திறன் குணகத்தைப் பயன்படுத்தலாம்.

குறைவாகக் கரையும் மின்பகுளியின் கரைதிறன் பெருக்கத்தைக் கண்டுபிடிக்கக் கொடுக்கப்பட்ட வெப்ப நிலையில் தகுந்த முறையில் அதன் கரைதிறனைச் சோதனை மூலம் நிர்ணயிக்க

வேண்டும். பின்னர் SPஐக் கணக்கிடுவது எளிது.* இதைப் பின்வரும் சான்றுகள் எடுத்துக்காட்டுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு 1. ஒரு லிட்டர் AgCl பூரிதக் கரைசலில் 25° வெப்பநிலையில் 0·0018 ($1·8 \times 10^{-3}$) கிராம் உப்பு உள்ளது. SP_{AgCl}ஐக் கணக்கிடு.

விடை: பூரித AgCl கரைசலின் மோலார் செறிவைக் கண்டு பிடி. AgCl-ன் மூலக்கூறு எடை 143·3.

$$\text{எனவே } c_{AgCl} = \frac{1·8 \times 10^{-3}}{143·3} = 1·25 \times 10^{-5} \text{ மோல்/லிட்டர்.}$$

ஒரு கிராம் மோல் AgCl ஒரு கிராம் அயனி Ag^+-யும் ஒரு கிராம் அயனி Cl^--யும் கொடுக்கிறது. இச் செறிவே கரைசலிலுள்ள அயனிகளின் செறிவுகளாகும்.

ஆகையால்,

$$SP_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1·25 \times 10^{-5} \times 1·25 \times 10^{-5}$$
$$= 1.56 \times 10^{-10}$$

எடுத்துக்காட்டு 2. ஒரு லிட்டர் பூரிதக் கரைசலில் 25°C-ல் $4·3 \times 10^{-2}$கி. $SP_{Ag_2CrO_4}$ உப்பு உள்ளது. இதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைக் கணக்கிடு.

விடை:

$$c_{Ag_2CrO_4} = \frac{4·3 \times 10^{-2}}{331.8} \approx 1·3 \times 10^{-4} \text{ மோல்/லிட்டர்.}$$

ஒரு கிராம்-மூலக்கூறு Ag_2CrO_4 கரைந்தால் 1 கிராம்-அயனி CrO_4^{--}-ம், 2 கிராம்-அயனி Ag^+-ம் உண்டாகின்றன. எனவே,

$$[CrO_4^{--}] = 1·3 \times 10^{-4} \text{ கிராம்-அயனி/லிட்டர்}$$

$$[Ag^+] = 2·6 \times 10^{-4} \text{ கிராம்-அயனி/லிட்டர்.}$$

---

* மின்பகுளியின் கரைதிறன் மிகக் குறைவாக இல்லாமலும், அயனிகளிடைப்பட்ட விசை ஒதுக்கப்பட்டதாக இல்லாமலுமிருந்தால் SPஐக் கணக்கிடக் கரைசலின் அயனித்திறனை (!) கணக்கிட்டுப் பின்னர் அதிலிருந்து அயனிகளின் வினைத்திறன் குணகத்தைக் கண்டுபிடிக்கவேண்டும். இக் கணக்கீடு பக்கம் 159-160-ல் எடுத்துக்காட்டு 1(b)-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.

ஆகையால்,

$$SP_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2.[CrO_4^{--}]$$
$$= (2{\cdot}6 \times 10^{-4})^2 \times 1{\cdot}3 \times 10^{-4} = 9 \times 10^{-12}$$

AgCl-ன் கரைதிறன் ($1{\cdot}25 \times 10^{-5}$) Ag_2CrO_4-னுடையதை விடக் ($1{\cdot}3 \times 10^{-4}$) குறைவாக இருந்தாலும் AgCl-ன் கரைதிறன் பெருக்கம் ($1{\cdot}56 \times 10^{-10}$) Ag_2CrO_4-ன் கரைதிறன் பெருக்கத்தை (9×10^{-12}) விட அதிகமாயுள்ளது. ஏனென்றால், $SP_{Ag_2CrO_4}$ஐக் கணக்கிடும்போது ஒரு சிறிய எண்ணின் இரண்டின் படியைப் பெறவேண்டியுள்ளது. அதாவது Ag^+ செறிவின் ($2{\cdot}6 \times 10^{-4}$) வர்க்கத்தைப் பெறுகிறோம். மின் பகுளிகளின் வாய்பாடுகள் ஒத்திருந்தால்தான் அவைகளின் கரைதிறன் பெருக்கத்தைக் கொண்டு அவைகளின் கரைதிறன்களை ஒப்பிடலாம். சான்றாக, AgCl, $BaSO_4$, $CaCO_3$ அல்லது Ag_2CrO_4, Ag_2CO_3, PbI_2 முதலியன.

எடுத்துக்காட்டு 3. அறை வெப்பநிலையில் $CaSO_4$-ன் கரைதிறன் 2 கி/லிட்டர். SP_{CaSO_4}ஐக் கணக்கிடு.

விடை : $CaSO_4$-ன் கரைதிறன் அதிகமாயுள்ளது. எனவே, இதன் அயனிகளுடைய வினைத்திறன் குணகம் 1 என்று கொள்ள இயலாது. இதுவே இதற்கும் மற்ற எடுத்துக்காட்டுகளுக்கும் இடையேயுள்ள வேறுபாடு. வினைத்திறன் குணகங்களைக் கண்டு பிடிக்கக் கரைசலின் அயனித்திறனை முதலில் கணக்கிடு. பூரிதக் கரைசலின் மோலார் செறிவு :

$$c_{CaSO_4} = \frac{2}{136} = 0{\cdot}015 = 1{\cdot}5 \times 10^{-2}\ M$$

ஆகையால்

$$[Ca^{++}] = [SO_4^{--}] = 1{\cdot}5 \times 10^{-2}$$ கி.-அயனி/லிட்டர்.

மேலும்

$$\mu = \tfrac{1}{2}([Ca^{++}] \times 2^2 + [SO_4^{--}] \times 2^2)$$
$$= \tfrac{1}{2}(1{\cdot}5 \times 10^{-2} \times 4 + 1{\cdot}5 \times 10^{-2} \times 4) = 0{\cdot}06$$

அட்டவணை 6-லிருந்து

$$f_{Ca^{++}} = f_{SO_4^{--}} = 0{\cdot}44$$

எனவே*

$$SP_{CaSO_4} = [Ca^{++}] \cdot [SO_4^{--}] \cdot f_{Ca^{++}} \cdot f_{SO_4^{--}}$$
$$= (1.5 \times 10^{-2} \times 0.44)^2 = 4 \times 10^{-5}$$

இதன் கணக்கைத் தீர்ப்பதும் எளிது. அதாவது, கரைதிறன் பெருக்கத்திலிருந்து மின்பகுளியின் கரைதிறனை மோல்ஸ்/லிட்டரில் கண்டுபிடிக்கலாம்.

எடுத்துக்காட்டு 4. மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடின் கரைதிறன் பெருக்கம் 5×10^{-12}. இதன் கரைதிறனை 25°-ல் கண்டுபிடி.

விடை : இதன் கரைதிறன் x மோல்/லிட்டர் எனக் கொள்வோம். x மோல்கள் $Mg(OH)_2$ கொண்ட கரைசலின் அயனிச் செறிவுகள் பின்வருமாறு :

$$[Mg^{++}] = x ; \quad [OH^-] = 2x$$

எனவே,

$$SP_{Mg(OH)_2} = [Mg^{++}] \cdot [OH^-]^2 = x.(2x)^2 = 5 \times 10^{-12}$$

அல்லது $4x^3 = 5 \times 10^{-12}$ $\quad x = \sqrt[3]{1.25 \times 10^{-12}}$
$\approx 1.1 \times 10^{-4}$ மோல்/லிட்டர்

கரைதிறனைக் கிராம்கள்/லிட்டரில் குறிப்பிட $Mg(OH)_2$-ன் மூலக்கூறு எடையான 58.3ஆல் பெருக்கு:

$$y = 1.1 \times 10^{-4} \times 58.3 \approx 6.4 \times 10^{-3} \text{ கி/லிட்டர்.}$$

எடுத்துக்காட்டு 5. $AgBrO_3$-ன் கரைதிறன் பெருக்கம் 25°-ல் 5.7×10^{-5}. இதன் கரைதிறனைக் கணக்கிடு.

விடை : இது முந்திய எடுத்துக்காட்டிலிருந்து மாறுபட்டுள்ளது. இதன் கரைதிறன் பெருக்கம் மிகவும் அதிகமாயுள்ளது. எனவே, வினைத்திறன் குணகங்களை ஒதுக்க இயலாது. கரைசலின் அயனித்திறனைக் கணக்கிட சுருக்கப்பட்ட வாய்பாட்டைக்

---

* இம் முடிவு சோதனை மூலம் கிடைத்த மதிப்புடன் $SP_{CaSO_4} = 6.1 \times 10^{-5}$ ஒத்திருக்கவில்லை. ஏனென்றால், அட்டவணை 6-லிருந்து வினைத்திறன் குணகத்தின் சராசரி மதிப்பைத்தான் பெற முடிந்தது. இது வெவ்வேறு அயனிகளுக்கு மாறுபடும். வினைத்திறன் குணகங்களைப் பயன்படுத்தாமல் கணக்கிடப்பட்ட PS_{CaSO_4} மதிப்பு 2.25×10^{-4}. இது சோதனை மூலம் கிடைத்த மதிப்பிலிருந்து மிகவும் வேறுபட்டுள்ளது.

கொண்டு தோராயமாக அயனிகளின் செறிவுகளை முதலில் கண்டுபிடிப்போம்.

$$SP_{AgBrO_3} \approx [Ag^+].[BrO_3^-]$$

$$[Ag^+] = [BrO_3^-]$$

ஆகையால் $[Ag^+] = [BrO_3^-] = \sqrt{5 \cdot 77 \times 10^{-5}}$

$= 7 \cdot 59 \times 10^{-3} \approx 0 \cdot 008$ கி. அயனி/லிட்டர்

எனவே $\mu = \frac{1}{2}(0 \cdot 008 \times 1^2 + 0 \cdot 008 \times 1^2) = 0 \cdot 008$

அட்டவணை 6-லிருந்து (பகுதி 14),

$$f_{Ag^+} = f_{BrO_3^-} = 0 \cdot 90$$

இதிலிருந்து $AgBrO_3$-ன் கரைதிறனைச் சரியாகக் கண்டு பிடிக்கலாம். இதை x எனக்கொண்டு $[Ag^+] = [BrO_3^-] = x$ என்பதை நினைவில் கொண்டால்,

$$[Ag^+].[BrO_3^-].f_{Ag^+} \cdot f_{BrO_3^-} = x^2 \times 0 \cdot 90^2 = 5 \cdot 77 \times 10^{-5}$$

எனவே,

$$x = \frac{\sqrt{5 \cdot 77 \times 10^{-5}}}{0 \cdot 90} = \frac{7 \cdot 59 \times 10^{-3}}{0 \cdot 90}$$

$= 8 \cdot 4 \times 10^{-3}$ மோல்/லிட்டர்.

இதிலிருந்து கரைதிறனை கிராம்கள்/லிட்டரில் கண்டு பிடிக்கலாம்.

$y = 8 \cdot 4 \times 10^{-3} \times 235 \cdot 8 = 1 \cdot 98$ கி/லிட்டர்.

வினைத்திறன் குணகங்களைக் கணக்கில் எடுத்துக்கொண்டிரா விட்டால் கரைதிறன் $y = 7 \cdot 59 \times 10^{-3} \times 235 \cdot 8 = 1 \cdot 79$ கி/லிட்டர் என்று கண்டுபிடித்திருப்போம்.

சுமாராகக் கரையக்கூடிய மிக முக்கியமான மின்பகுளி களின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள் அட்டவணை IV-ல் (பிற் சேர்க்கையைப் பார்க்க) தரப்பட்டுள்ளன:

25. கரைதிறன் பொது அயனிகளால் அடையும் மாற்றம் உப்பு விளைவு

கரைதிறன் பெருக்க விதிப்படி கொடுக்கப்பட்ட வெப்ப நிலையில் குறைவாகக் கரையும் மின்பகுளியின் அயனிச் செறிவுகளின் (அல்லது சரியாகச் சொல்வதென்றால் வினைத்திறன்களின்) பெருக்கல் தொகை அதன் கரைதிறன் பெருக்கத்திற்குச் சமமாகும். இச் சூழ்நிலையில் மின்பகுளி பூரிதக் கரைசலைக் கொடுக்கிறது.

மறுதலையாக அயனிப்பெருக்கம் கரைதிறன் பெருக்கத்தை விடக் குறைவாயிருந்தால் பூரிதநிலையைவிடக் கரைசலின் செறிவு குறைவாயுள்ளது. கரைசல் அபூரித நிலையிலுள்ளது என்று பொருள்.

அயனிப்பெருக்கம் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட அதிகமாகி விட்டால் கரைசல் மிகத் தெவிட்டியதாகிவிடும். விரைவில் கரை பொருளின் ஒரு பகுதி திண்மமாகப் (வீழ்படிவு) படிகிறது.

மின்பகுளியின் அயனிச்செறிவை அதிகரித்தால் திண்ம நிலைமையின் பரப்பில் அயனிகள் படியும் வீதம் அதிகரிக்கிறது. அயனிப்பெருக்கத்தின் மதிப்பு SP மதிப்பை அடையும்போது கரையும் வீதமும் வீழ்படிவடையும் வீதமும் சமமாகிவிடுகிறது. மேலும் அயனிப்பெருக்கம் அதிகரித்தால், கரைதிறன் பெருக்கத்திற்குமேல் சென்றுவிட்டால் வீழ்படிவடைதல் கரைதலைவிட அதிகமாகிக் கரைசலிலிருந்து வீழ்படிவு படிகிறது. உதாரணமாக AgClஐ நோக்குவோம் :

அபூரிதக் கரைசலில் $[Ag^+] . [Cl^-] < SP_{AgCl}$

பூரிதக் கரைசலில் $[Ag^+] . [Cl^-] = SP_{AgCl}$

மிகத்தெவிட்டிய கரைசலில் $[Ag^+] . [Cl^-] > SP_{AgCl}$

பொது அயனி கொண்ட ஒரு மின்பகுளியைச் சேர்த்தால் கரைசல் அபூரிதக் கரைசலாகவோ மிகத்தெவிட்டிய கரைசலாகவோ கூட மாறிவிடும் என்பது தெளிவாகிறது.

சான்றாக HClஐ அல்லது KClஐச் சிறிது சிறிதாக மெதுவாக அபூரித AgCl கரைசலுடன் சேர்த்தால், தொடக்கத்தில் SP_{AgCl} (25°-ல் $< 1{\cdot}56 \times 10^{-10}$)ஐ விடக் குறைவாக இருந்த அயனிப் பெருக்கம் சீராக உயர்ந்துகொண்டே சென்று கரைதிறன் பெருக்

கத்தைவிட அதிகமாகிவிடுகிறது. ஆகவே, அபூரிதக் கரைசல் பூரிதக் கரைசலாகவும் பின்னர் மிகத் தெவிட்டிய கரைசலாகவும் மாறிவிடுகிறது.

பொது அயனி கொண்ட ஒரு மின்பகுளியைக் குறைவான கரைதிறன் கொண்ட மின்பகுளியின் கரைசலுடன் சேர்த்தால் அதன் கரைதிறன் குறைகிறது என்பது மேற்கண்டவைகளி லிருந்து புலப்படுகிறது.

இதைச் சோதனைமூலம் நிரூபிக்க AgCl–க்கு பதில் அதிக மாகக் கரையும் உப்பு $KClO_3$ போன்றதை ஆராய்வோம்; இங்குப் பொது அயனியின் விளைவு அதிகமாயுள்ளது.

பூரித $KClO_3$ கரைசலுடன் அடர் KCl அல்லது $NaClO_3$ கரைசலைத் தொடர்ந்து கலக்கிக்கொண்டே சேர். சிறிது நேரத் திற்குப்பின் ஒரு வெண்ணிற வீழ்படிவு தோன்றுகிறது. இது $KClO_3$ என்று கண்டுபிடிக்கப்பட்டுள்ளது.

கரைதிறன் பெருக்க விதிக்கு ஒப்ப KCl அல்லது $NaClO_3$ முன்னிலையில் $KClO_3$-ன் கரைதிறன் நீரிலுள்ளதைவிடக் குறை வாயுள்ளது; இதை யொத்த தறுவாய்களில் இதுவே கண்டு பிடிக்கப்பட்டுள்ளது.

பொது அயனி கொண்ட உப்புகளால்தான் மின்பகுளிகளின் கரைதிறன் மாற்றமடைகிறது என்பதன்று. அத்தகைய பொது அயனிகள் இல்லாத உப்புகளாலும் இது மாறுகிறது. பொது வாகக் கரைதிறன் இரண்டாவது வகையில் அதிகரிக்கிறது. உதா ரணமாக KNO_3, $NaNO_3$ போன்ற உப்புகளின் முன்னிலையில் $PbSO_4$–ன் கரைதிறன் அதிகரிக்கிறது என்பதை I.V. தனனே வும், I.B. மிசெட்ஸ்கயாவும் கண்டுபிடித்தார்கள். இதை உப்பு விளைவு (salt effect) என்கிறோம். சேர்க்கப்படும் உப்பின் செறி வோடு இது அதிகரிக்கிறது.

KNO_3 அல்லது $NaNO_3$ ஐச் சேர்க்கும்போது Pb^{++} அல்லது SO_4^{--} அயனிகளுடன் சேர்க்கத்தக்க அயனிகளை நாம் உட் புகுத்துவதில்லை [$Pb(NO_3)_2$, K_2SO_4, Na_2SO_4 எல்லா மிகு அளவு மின்பகுளிகள்]. $PbSO_4$-ன் கரைதிறன் அதிகரிப்பதைக் கரை திறன் பெருக்கத்தின் சுருக்கப்பட்ட சமன்பாட்டைக் கொண்டு விளக்கலாம்.

$$[Pb^{++}] \cdot [SO_4^{--}] = SP_{PbSO_4}.$$

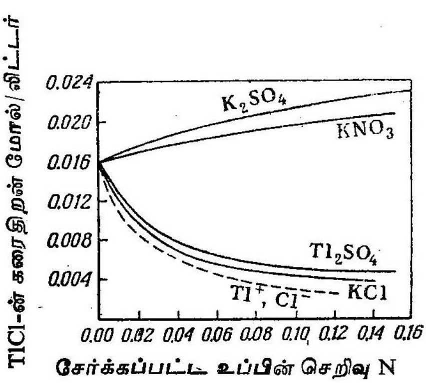
ஆனால், சரியான சமன்பாட்டைக் கொண்டு இதை எளிதில் விளக்கலாம்:

$$[Pb^{++}].[SO_4^{--}].f_{Pb^{++}}.f_{SO_4^{--}} = SP_{PbSO_4}$$

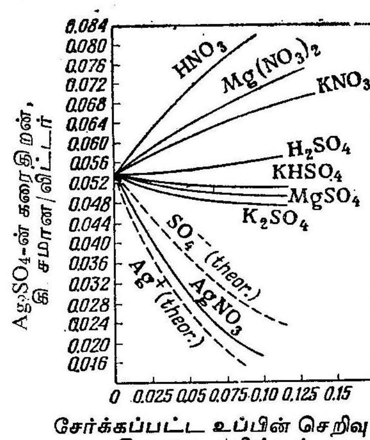
இதை ஏற்ற வகையில் மாற்றி எழுதினால்

$$[Pb^{++}].[SO_4^{--}] = \frac{SP_{PbSO_4}}{f_{Pb^{++}}.f_{SO_4^{--}}}$$

இச் சமன்பாட்டில் SP_{PbSO_4} என்பது மாறிலியாகும். எந்த அயனியை உட்புகுத்தினாலும் அயனிகளிடைப்பட்ட விசைகள் (கரைசலின் அயனித்திறன்) அதிகரிப்பதால் $f_{Pb^{++}}$, $f_{SO_4^{--}}$ வினைத்திறன் குணகங்கள் பொதுவாகக் குறைகின்றன. ஆகையால் சோதனைகளுடன் ஒத்தாற்போல் $[Pb^{++}].[SO_4^{--}]$-ன் பெருக்கல் தொகையும் லெட் சல்பேட்டின் கரைதிறனும் அதிகரிக்கின்றன.



படம் 16. புறப் பொது அயனிகள் முன்னிலையில் TlCl-ன் கரைதிறன்.



படம் 17. புறப் பொது அயனிகள் முன்னிலையில் Ag_2SO_4-ன் கரைதிறன்.

இதற்கான காரணத்தை எளிதில் புரிந்துகொள்ளலாம், அயனிகளிடைப்பட்ட விசைகளின் காரணமாக Pb^{++}, SO_4^{--} அயனிகளின் இயக்கம் கட்டுப்படுத்தப்படுகிறது. இதனால் $PbSO_4$ படிகங்களின் பரப்பில் இவைகள் மோதுவதும் குறைக்கப்படுகிறது. எனவே, கரைசலிலிருந்து அயனிகள் படிவதைவிடப் படிகங்களிலிருந்து அயனிகள் கரைசலுக்குச் செல்வது மிஞ்சிவிடுகிறது.

கரைசலுக்குப் பொது அயனி கொண்ட மின்பகுளியைச் சேர்க்கும்போதும் அயனிகளின் வினைத்திறன் குணகங்கள் குறையவேண்டும். அதாவது உப்புவிளைவு இத் தறுவாயிலும் நிகழ வேண்டும். எனினும், இதற்கு எதிரான பொது அயனிகளின் கரைதிறனை மாற்றும் 'இயல்பு இவ் விளைவைப் பெரும்பாலும் மறைத்துவிடுகிறது. எனவே, இவ் விளைவைப் பண்பறி ரீதியாக ஆராயும்போது ஒதுக்கிவிடலாம். இத் தறுவாய்களில் அளந்தறியப்படும் கரைதிறனில் ஏற்படும் குறைவு கரைதிறன் பெருக்கத்தின் சுருக்கப்பட்ட சமன்பாடு கொண்டு கணக்கிடப்பட்டதை விடக் குறைவாயுள்ளது என்பதைப் பருமனறி ஆராய்ச்சிகள் காட்டுகின்றன.

இதை வரைபடம் (படம் 16) விளக்குகிறது. இது TlCl-ன் கரைதிறன் பல்வேறுபட்ட மின்பகுளிகளால் எப்படி மாறுதலடைகிறது என்பதைக் காட்டுகிறது. Tl_2SO_4, KCl ஆகியவற்றின் முன்னிலையில் TlCl-ன் கரைதிறன் குறைகிறது. SP_{TlCl}-க்கான சுருக்கப்பட்ட சமன்பாட்டைக் கொண்டு அதாவது வினைத்திறன் குணகங்களைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளாமல் கணக்கிடப்படுவதைவிட இக்கரைதிறன் தாழ்வு குறைவாயுள்ளது (புள்ளிகளாலான வரைகோடு); மாருக, பொது அயனி இல்லா உப்புகளின் முன்னிலையில் கரைதிறன் அதிகரிக்கின்றது. (உப்பு விளைவு). ஈரிணை திறனுள்ள SO_4^{--} அயனிகளைத்தரும் K_2SO ஏற்படுத்தும் விளைவு ஓரிணைதிறனுள்ள KNO_3 உண்டாக்கும் விளைவை விட அதிகமாயுள்ளது. இதை ஒத்த தொடர்புகள் Ag_2SO_4 கரைசல்களுக்குப் படம் 17-ல் காட்டப்பட்டுள்ளன. பின்வரும் கணக்குகளும் மேலே ஆராயப்பட்டவைகளை எடுத்துக் காட்டுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு 1. *0·03* $Ba(NO_3)_2$ கரைசலில் $Ba(IO_3)_2$ பேரியம் அயோடேட்டின் கரைதிறனைக் கணக்கிடு. (அ) தோராயமாக, (ஆ) வினைத்திறன் குணகங்களையும் கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டு.

விடை : (அ) தோராயமான கணக்கீட்டிற்குக் கரைதிறன் பெருக்கத்தின் சுருக்கப்பட்ட வாய்பாட்டை முதலில் பயன்படுத்துவோம். பூரிதக் கரைசலின் செறிவு (25°-ல்) 0.0008*M* எனக்கொண்டு முதலில் $SP_{Ba(IO_3)_2}$ ஐக் கணக்கிடத் தொடங்குவோம். உப்பு முழுவதும் பிரிகையடைந்து Ba^{++}, IO_3^- அயனிகளைக் கொடுக்கின்றன என்றெண்ணிக் கொண்டால்,

$$SP_{Ba(IO_3)_2} = [Ba^{++}] \cdot [IO_3^-]^2 = 0.0008 \times (0.0016)^2$$
$$= 2.05 \times 10^{-9}$$

கணக்கிட வேண்டிய $Ba(IO_3)_2$-ன் கரைதிறன் பேரியம் நைட்ரேட்டின் முன்னிலையில் x மோல்கள்/லிட்டர் எனக் கொள்வோம். எனவே IO_3^- அயனிகளின் செறிவு கரைசலில் $2x$. வீழ்படிவு கரைவதாலும் (x), $Ba(NO_3)_2$ $(0.03\ M)$ பிரிகை அடைவதாலும் தோன்றும் Ba^{++} அயனிகளின் கூட்டுத் தொகையே கரைசலிலுள்ள Ba^{++} அயனிகளின் செறிவாகும்.

எனவே,

$$[Ba^{++}] \cdot [IO_3^-]^2 = (0.03 + x) \times (2x)^2 = 2.05 \times 10^{-9}$$

0.03-யோடு ஒப்பிட்டால் x மிகவும் குறைவானது.

ஆகையால்,

$$0.12x^2 = 2.05 \times 10^{-9} \text{ அல்லது } x = \sqrt{1.708 \times 10^{-8}}$$
$$= 1.31 \times 10^{-4} = 0.000131\ M$$

கரைதிறன் பெருக்கத்தின் சுருக்கப்பட்ட சமன்பாட்டின்படி $0.03M$ பேரியம் நைட்ரேட்டின் முன்னிலையில் $Ba(IO_3)_2$-ன் கரைதிறன் $0.000131\ M$. ஆனால், இதன் கரைதிறன் நீரில் $0.0008\ M$; அதாவது சுமார் ஆறு மடங்கு குறைந்துள்ளன.

(ஆ) இப்போது சரியான சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்துவோம்.

$$a_{Ba^{++}} \cdot a^2_{IO_3^-} = SP_{Ba(IO_3)}$$

Ba^{++}, IO_3^- அயனிகளின் செறிவுகளுக்குப்பதில் அவைகளின் வினைத்திறன்களை மிகச் சரியான $SP_{Ba(IO_3)_2}$ சமன்பாட்டில் புகுத்திக் கரைதிறன் பெருக்கத்தைக் கண்டுபிடிப்போம். இதைப் பெற அயனிச் செறிவுகளை அவைகளின் வினைத்திறன் குணகங்களால் பெருக்கு. இக் குணகம் அயனித்திறனைப் பொறுத்துள்ளது. பேரியம் அயோடேட்டு பூரித நீர்க் கரைசலின் அயனித்திறன் μ.

$$\mu = \tfrac{1}{2} \times (0.0008 \times 2^2 + 0.0016 \times 1^2) = 0.0024.$$

இந்த அயனித்திறனுக்குரிய வினைத்திறன் குணகத்தைப் பட்டியலிலிருந்து இடைச்செருகல்* முறையில் கண்டுபிடிக்கலாம்.

$$f_{Ba^{++}} = 0{\cdot}81 \quad f_{IO_3^-} = 0{\cdot}95$$

$$a_{Ba^{++}} = 0{\cdot}0008 \times 0{\cdot}81 \quad a_{IO_3^-} = 0{\cdot}0016 \times 0{\cdot}95$$

$SP_{Ba(IO_3)_2}$-ன் சரியான மதிப்பு

$$SP_{Ba(IO_3)_2} = (0{\cdot}0008 \times 0{\cdot}81) \times (0{\cdot}0016 \times 0{\cdot}95)^2$$
$$= 1{\cdot}49 \times 10^{-9}$$

இம் மதிப்பைப் பயன்படுத்தி $0{\cdot}03\ M$ $Ba(NO_3)_2$ கரைசலில் $Ba(IO_3)_2$-ன் கரைதிறனைக் கணக்கிடலாம். இதைக் கண்டுபிடிக்கக் கரைசலின் அயனித்திறனை மீண்டும் கணக்கிட வேண்டும். $Ba(IO_3)_2$ மிகக் குறைவான அயனிகளையே கரைசலுக்குக் கொடுக்கிறது. $Ba(NO_3)_2$ கொடுக்கும் அயனிகளோடு ஒப்பிடும்போது இதைஒ துக்கிவிடலாம்; அயனித்திறனைக் கணக்கிடும்போது இதை மட்டும் கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டால் போதும். ஆகையால்,

$$\mu = \tfrac{1}{2}(0{\cdot}03 \times 2^2 + 0{\cdot}06\ 1^2) = 0{\cdot}09$$

அயனித்திறன் $0{\cdot}09$ உள்ளபோது வினைத்திறன் குணகங்கள் பின்வருமாறு இருக்கும்:

$$f_{Ba^{++}} = 0{\cdot}35 \quad f_{IO_3^-} = 0{\cdot}79$$

பூரித $Ba(IO_3)_2$ கரைசலின் மேலோர் செறிவு x எனக் கொள்வோம்; $[IO_3^-] = 2x$ என்பதையும் நினைவுகூரலாம்.

எனவே,

$$SP_{Ba(IO_3)_2} = a_{Ba^{++}} \cdot a^2_{IO_3^-} = (0{\cdot}03 \times 0{\cdot}35) \times (2x \times 0{\cdot}79)^2$$
$$= 1{\cdot}49 \times 10^{-9}$$

$$x = 0{\cdot}00024M$$

---

* இதைப் பின்வருமாறு செய்கிறோம்; μ-ன் மதிப்பு $0{\cdot}0024$. இது $0{\cdot}001$-க்கும் $0{\cdot}005$-க்கும் இடையில் உள்ளது. இவைகளிடையே உள்ள வேறுபாடு $0{\cdot}004$ அயனித்திறன் μ வேறுபாடு $0{\cdot}004$ உள்ளபோது வினைத்திறன் குணகம் $0{\cdot}86$-லிருந்து $0{\cdot}72$-க்குக் குறைகிறது. இக் குறைவு $0{\cdot}14$. ஈரிணை திறன் அயனிகளுக்கானது. இவ் விகிதாசாரம் $0{\cdot}004$-க்கு $0{\cdot}14$.

$0{\cdot}0014$-க்கு x

எனவே $x = \dfrac{0{\cdot}0014 \times 0{\cdot}14}{0{\cdot}004} = 0{\cdot}05; \therefore f_{Ba^{++}} = 0{\cdot}86 - 0.05 = 0.81$

ஒரு லிட்டரில் 0·03 மோல் $Ba(NO_3)_2$ உள்ளபோது பேரியம் அயோடேட்டின் கரைதிறன் 0·0008 M-லிருந்து 0 0002 M-க்கு குறைகிறது. இது சுமாராக 3 மடங்கு குறைவு எனலாம்; (தோராயமான கணக்கீட்டால் 6 மடங்கு என்று காட்டப்பட்டதுடன் இதை ஒப்பிடு.)

எடுத்துக்காட்டு 2: பேரியம் அயோடேட்டின் கரைதிறன் 0·1 M KNO_3-இன் முன்னிலையில் எவ்வளவு என்று கணக்கிடு.

விடை: முன்பு செய்ததுபோல் பொட்டாசியம் நைட்ரேட் உள்ளதற்கு மட்டும் அயனித்திறனை கணக்கிடு.

$$\mu = \frac{1}{2}(0{\cdot}1 \times 1^2 + 0{\cdot}1 \times 1^2) = 0{\cdot}1$$

இதற்கொத்த $f_{Ba^{++}} = 0{\cdot}33$; $f_{IO_3^-} = 0{\cdot}78$

ஆகையால் $(0{\cdot}33{\cdot}x){\cdot}(0{\cdot}78{\cdot}2x)^2 = 1{\cdot}50 \times 10^{-9}$ மேலும் $x = 0\ 00123$ M. பொது அயனிகளற்ற 0·1 மோல் KNO_3 உப்பின் முன்னிலையில் பேரியம் அயோடேட்டின் கரைதிறன் 0·0008M -லிருந்து 0 00123M-க்கு அதிகரிக்கிறது. இது 1·5 மடங்கு உள்ளது (உப்பு விளைவு).

26. வீழ்படிவுகள் உண்டாதல்

வீழ்படிவுகளின் கரைதிறனானது பொது அயனிகளால் அடையும் விளைவுகளை கரைதிறன் உதவியால் முன்னறிவிக்கலாம் என்று மேலே கண்டோம்.

வேதி வினையால் வீழ்படிவு உண்டாகும் அல்லது கரையும் செயல்முறைகளை விளக்க இது சிறப்பாக பயன்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக லெட் உப்புக் கரைசலுடன் கரையும் குளோரைடை சேர்ப்பதாக கொள்வோம். இதன் விளைவாக Pb^{++} அயனிகள் Cl^- அயனிகளோடு கூடி $PbCl_2$-ஐ வீழ்படிவாக கொடுக்கக்கூடும்; இருப்பினும் கரைசல் உப்பினால் மிகத் தெவிட்டிய நிலை அடைந்தால்தான் வீழ்படிவு உண்டாகிறது; அயனிப்பெருக்கம் $[Pb^{++}] \cdot [Cl^-]^2$ கரைதிறன் பெருக்கத்தை $(2{\cdot}4 \times 10^{-4})$ விட (25°-இல்) அதிகமானால்தான் கரைசல் மிகத் தெவிட்டிய நிலையை அடையும். இதைக் கொண்டு கொள்கை ரீதியாக கொடுக்கப்பட்ட சூழ்நிலையில் லெட் குளோரைடு வீழ்

படிவடையுமா என்று முன்னறிவிக்கலாம். பின்வரும் உதாரணங்கள் இதை விளக்குகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு 1. சம கன அளவில் 0·1 M $Pb(NO_3)_2$, NaCl கரைசல்களை கலந்தால் வீழ்படிவு உண்டாகுமா?

விடை: கரைசல்களைக் கலக்கும்போது கரைசலின் மொத்த கன அளவு இரண்டு மடங்காகிறது. ஒவ்வொரு பொருளின் செறிவும் 0 05 அல்லது 5×10^{-2}-ஆக குறைகிறது. இதுவே Pb^{++}, Cl^{-} அயனிகளின் செறிவுகளாக இருக்கும். எனவே அயனிப்பெருக்கம்

$$[Pb^{++}]\,[Cl^{-}]^2 = 5 \times 10^{-2} \times (5 \times 10^{-2})^2$$
$$= 125 \times 10^{-6} = 1{\cdot}25 \times 10^{-4}$$

இது $PbCl_2$-இன் கரை திறன் பெருக்கத்தைவிட (2.4×10^{-4}) குறைவாக இருப்பதால் (கொடுக்கப்பட்ட வெப்ப நிலையில் 25°-இல்) குறைவாக இருப்பதால் கரைசல் ஆபூரித நிலையிலுள்ளது. எனவே $PbCl_2$ வீழ்படிவாகாது.

எடுத்துக்காட்டு 2. சம கன அளவில் 0.1 M $Pb(NO_3)_2$, 1M NaCl கரைசல்களை கலந்தால் வீழ்படிவு உண்டாகுமா?

விடை: கரைசல்களைக் கலக்கும்போது அயனிகளின் செறிவுகள்.

$[Pb^{++}] = 5 \times 10^{-2}$ கி. அயனி/லிட்டர்; $[Cl^{-}] = 0{\cdot}5 = 5 \times 10^{-1}$
எனவே இங்கு அயனி பெருக்கம்,

$$[Pb^{++}]\cdot[Cl^{-}]^2 = 5 \times 10^{-2} \quad (5 \times 10^{-1})^2 = 125 \times 10^{-4}$$
$$= 1.25 \times 10^{-2}$$

இது $PbCl_2$-இன் கரை திறன் பெருக்கத்தைவிட மிகவும் அதிகமாயுள்ளது. எனவே கரைசல் இவ்வுப்பால் மிகத் தெவிட்டிய நிலையாகிறது. எனவே இதன் ஒரு பகுதி வீழ்படிவடைகிறது.

இம்முடிவுகள் முழுவதும் சோதனைகளால் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளன. சம கன அளவில் 0·1 M $Pb(NO_3)_2$ NaCl கரைசல்களை கலந்தால் வீழ்படிவு உண்டாவதில்லை. இதே சோதனையை 0.1 M NaCl கரைசலுக்குப் பதில் 1 M NaCl கரைசலை பயன்படுத்தினால் அதிகமான அளவு $PbCl_2$ வெண்ணிற வீழ்படிவு

தோன்றுகிறது. வீழ்படுத்தும் வினைகளில் வீழ்படுத்தும் வினைப் பொருள்களின் செறிவின் (இங்கு NaCl) மிகுந்த முக்கியத் துவத்தை இச்சோதனைகள் தெளிவாக காட்டுகின்றன. செறிவு அதிகமாயிருந்தால் பலதருவாய்களில் வினையின் நுட்பத்தன்மை அதிகமாயுள்ளது. (இவ்விதியை கட்டுப்படுத்துபவைகள் கீழே விவரிக்கப் பட்டுள்ளன.)

மேற்கண்டவைகளிலிருந்து பின்வரும் பொது முடிவை பெறலாம்: கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில் சுமாராகக் கரையும் மின்பகுளியின் அயனிகளின் செறிவுகளை பெருக்கிக் கிடைக்கும் தொகை (அயனிப் பெருக்கம்) கரை திறன் பெருக்கத்தைவிட அதிகமாயிருந்தால் கரைசலில் அது வீழ்படி வடைகிறது.

முழுவதும் வீழ்படிவடைதலையும் அது எக்காரணிகளால் மாற்றம் அடைகிறது என்பதைப் பற்றியும் இப்போது ஆராயலாம்.

ஒரு அயனி வீழ்படிவடையத் தொடங்கியதும் அயனிப் பெருக்கம் சீராகக் குறைந்துகொண்டே செல்கிறது. இதுவும் வீழ்படிவின் கரைதிறனும் சமமாகும் வரை இது குறைகிறது. இப்போது வீழ்படிவிற்கும் கரைசலுக்கும் இடையே ஒரு சமநிலை ஏற்படுகிறது, வீழ்படிவு மேலும் உண்டாவது நின்றுவிடுகிறது.

எப்பொருளும் நீரில் கரைவதில்லை என்று சொல்ல இயலாது. மிகச் சிறிய அளவாவது குறைகிறது. எனவே கரைதிறன் பெருக்கம் எப்போதும் பூஜ்யம் ஆகிவிடாது. சான்றாக மிகவும் குறைவாகக் கரையும் மெர்க்குரி சல்பைடுக்கு (HgS) அளவிடத்தக்க மிகக் குறைந்த கரைதிறன் பெருக்கம் கொண்டுள்ளது. இதன் மதிப்பு 4.0×10^{-53}. எனவே வீழ்படி வடைதல் எதுவும் முழுமையானது என்று சொல்ல இயலாது. கரைதிறன் பெருக்கத்திற்கு ஒத்த அளவு அயனிகள் கரைசலில் எப்போதும் உள்ளன. சில சமயங்களில் இது மிகக் குறைவா யிருப்பதால் அடுத்துவரும் பகுப்பாய்வுகளுடன் இது குறுக்கிடுவ தில்லை. இருப்பினும் செய்முறை ரீதியாக விழ்படிவடைதல் முழுமையாக சில தருவாய்களில் இருப்பதில்லை. இது வழக்க மானதே. அந்தருவாய்களில் முழுவதையும் வீழ்படிவடையச் செய்ய முயற்சிகள் எடுக்கவேண்டும்.

முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்தல் பகுப்பாய்வு வேதியி யலின் தனிப்பெரும் முக்கியத்துவம் வாய்ந்த விஷயமாகும்.

பண்பறி பகுப்பாய்வில் அயனிகளை பிரிக்கின்ற குறிக்கோளையும், அடுத்து உள்ள பகுப்பாய்வில் குறுக்கிடாமல் இருக்கும் பொருட்டு அயனிகளை நீக்குவதையும் சாதிக்கவேண்டுமானால் வீழ்படிவடைதல் செய்முறை ரீதியாக முழுமையானதாயிருக்க வேண்டும். முழுமையாக வீழ்படிவு அடைதல் எக்காரணிகளை பொறுத்துள்ளது என்பதை விரிவாக ஆராயலாம்.

1. வீழ்படிவடையும் சேர்மத்தின் கரைதிறன்: கொடுக்கப் பட்ட அயனி அடங்கிய வீழ்படிவின் கரைதிறன் குறைவாயிருந் தால் அதை மிக முழுமையாக தரப்பட்ட சூழ்நிலையில் பிரித்து விடலாம். உதராணமாக Pb^{++}-ஐ குளோரைடாக, சல்பேட் டாக அல்லது சல்பைடாக வீழபடிவடையச் செய்யலாம். இவ்வுப்புக்களின் கரைதிறன்களும் கரைதிறன் பெருக்கங்களும் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

	$PbCl_2$	$PbSO_4$	PbS
கரைதிறன் மோல்கள்/லிட்டர்	$3{\cdot}9 \times 10^{-2}$	$1{\cdot}5 \times 10^{-4}$	$3{\cdot}3 \times 10^{-15}$
கரைதிறன் பெருக்கம்	$2{\cdot}4 \times 10^{-4}$	$2{\cdot}2 \times 10^{-8}$	1.1×10^{-29}

இப்புள்ளி விவரங்களிலிருந்து இவ்வுப்புக்களில் குளோரை டின் கரைதிறன் குறைவாயுள்ளது என்பது தெரிகிறது. ஆகை யால் லெட்டை முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்ய PbS-ஐயும் குறைவாக வீழ்படிவடையச் செய்ய $PbCl_2$-ஐயும் தேர்ந்தெடுத் துக்கொள்ள வேண்டும்.

இதை மிக எளிதில் சோதனை மூலம் உறுதிப்படுத்தலாம். 10 மி.லி. 1 N $Pb(NO_3)_2$ கரைசலுடன் 11 மி. லி. 1 N NaCl கரைசலை சேர்த்து நன்கு குலுக்கி $PbCl_2$-ஐ வடிகட்டி வீழ்படி வடையச் செய். வீழ்படிவடைதல் முழுமையாக நடைபெற் றுள்ளதா என்றறி (ஒன்று அல்லது இரண்டு சொட்டு NaCl-ஐ சேர்த்து). வடிநீரை இரு பகுதிகளாக்கு. ஒரு பகுதிக்கு சிறிதளவு $(NH_4)_2S$ கரைசலைச் சேர்; மற்றொன்றிற்கு Na_2SO_4-ஐ சேர். முதலில் PbS-ம் இரண்டாவதில் $PbSO_4$-ம் வீழ்படிவடை கின்றன. கரைசலை நன்கு குலுக்கினால்தான் (மிகத் தெவிட்டிய கரைசலிலிருந்து வீழ்படிவு தோன்றுவதால்) $PbSO_4$ வீழ்படிவு அடையும்.

இந்த முறையில் $PbSO_4$-ஐ விட PbS-ஆக Pb^{++}-ஐ முழுமை யாக வீழ்படிவடையச் செய்யலாம் என்பதை எளிதில் எடுத்துக்

காட்டலாம்: 10 மி. லி. 1 N $Pb(NO_3)_2$-க்கு 11 மி. லி. 1 N Na_2SO_4-ஐ சேர். வீழ்படிவடையும் $PbSO_4$-ஐ வடிகட்டி நீக்கு. வீழ்படிவடைதல் முழுதும் நடைபெற்றதா என்று சோதித்துப் பார். வடிநீருடன் $(NH_4)_2S$ கரைசலை சேர். கரைசல் ஆழ்ந்த *பழுப்பு நிறத்தை அடைகிறது. இதற்குக் காரணம் சிறிதளவு PbS உண்டாவதாகும். கொடுக்கப்பட்ட அயனியை வெவ்வேறு கரைதிறன் பெருக்கங்களைக் கொண்ட குறைவான கரைதிறன்கள் உள்ள சேர்மங்களாக மாற்றும்போது அவைகள் வெவ்வேறு வீதத்தில் வீழ்படிவடைகின்றன என்பதை இச் சோதனைகள் தெளிவாக விளக்குகின்றன. இத்தருவாயில் வீழ்படிவின் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட கரைதிறனானது மோல்கள்/லிட்டர் சிறப்பாக குறிப்பிடத் தக்கது. Ag Cl-இன் கரைதிறன் ($1{\cdot}25\times10^{-5}$M) Ag_2CrO_4-இன் கரை திறனைவிட (1.3×10^{-4}M) குறைவாயுள்ளது என்பது காட்டப்பட்டுள்ளது. ஆனல் AgCl-இன் கரைதிறன் பெருக்கம் (1.56×10^{-10}) Ag_2CrO_4-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட (9×10^{-12}) அதிகமாயுள்ளது. எனவே சில்வர்குளோரைடிற்கு குறைவான கரைதிறன் இருப்பதால் Ag^+-ஐ தரப்பட்ட சூழ்நிலையில் Ag_2CrO_4-ஆக வீழ்படுத்துவதைவிட Ag Cl-ஆக வீழ்படுத்துவதே மிக முழுமையானதாக இருக்கும்.

2. **வீழ்படுத்தும் வினைப்பொருளின் அளவு:** ஒரு அயனியை வீழ்படுத்தும்போது போதுமான அளவு வினைப்பொருளை சேர்க்க வேண்டும். அவ்வினையின் சமன்பாட்டின்படி தேவைப்படும் அளவைவிட குறைவாக இருக்கக்கூடாது. அதாவது வீழ்படுத்த வேண்டிய அயனியின் அளவிற்குச் சமான அளவு வினைப்பொருளை சேர்க்கவேண்டும், குறைவாக இருக்கக்கூடாது. கரைதிறன் பெருக்கம் மிகக் குறைவாக இல்லாவிட்டால், சமான அளவு வீழ்படிவுபடுத்தும் வினைப்பொருளை சேர்த்தாலும் வீழ்படிவடைதல் முழுமையாக நடைபெருது. வீழ்படிவு படுத்தும் வினைப்பொருளை மிகையாக எடுத்துக்கொண்டால் வீழ்படிவடைதல் அதிகமான அளவு முழுமையாக நடைபெறுகிறது என்பதை கரைதிறன் பெருக்க விதி காட்டுகிறது. லெட் சல்பேட்டை $(PbSO_4)$-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்யும் போது $[Pb^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$ அயனிப் பெருக்கம் (தோராயமாக)

* சில வேளைகளில் லெட் சல்பைடு கூழ்மமாக (SOl) கிடைக்கிறது. அத்துடன் சிறிது NH_4Cl கரைசலை வீழ்படுத்தும் மின்பகுளி) சேர்த்து கரைசலை கொதிக்க வைத்தால் PbS திரிதலடைந்து வீழ்படிவடைகிறது. இவ் வீழ்படிவு செதில்களாக கிடைக்கிறது.

SP_{PbSO_4}-டன் சமமாகவும் மாறிலியாகவும் உள்ளதால் மிகை யான வீழ்படிவுபடுத்தும் வினைப்பொருளை (Na_2SO_4 அல்லது H_2SO_4) சேர்த்து SO_4^{--} அயனிச் செறிவை அதிகரித்தால் அதை யொத்த அளவு Pb^{++} அயனி செறிவு கரைசலில் குறைகிறது, அதாவது Pb^{++} அயனி மிகவும் முழுமையாக வீழ்படி வடைகிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட அயனியை பிரிப்பதற்கு பயன் படுத்தும் வினையில் கணிசமாக கரையக்கூடிய சேர்மம் உண்டா ஞல் வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைப்பொருளை மிகையாக சேர்க்கவேண்டும். அதாவது இவ்வினையின் சமன்பாட்டின்படி தேவைப்படுவதைவிட அதிகமாக எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும்.

அயனிப்பெருக்கம் $[Pb^{++}].[SO_4^{--}] = SP_{PbSO_4}$ என்றிருப் பதால் அதிகமான அளவு H_2SO_4-ஐ சேர்த்தால் Pb^{++} மிகவும் முழுமையாக வீழ்படிவு அடையும் என்றெண்ணத் தோன்றும். ஆனுல் உண்மையில் இப்படி நிகழவில்லை. மிக அதிகமாக சல்பூரிக் அமிலத்தை சேர்த்தால் அமில லெட் சல்பேட்டு உண்டாவதன் காரணமாக வீழ்படிவின் கரை திறன் அதிகரிக்கிறது.

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2$$

அதேபோல் பின்வரும் வினையில் மிகையான KI-ஐ சேர்த் தால் $K_2[HgI_4]$ என்னும் அணைவுச் சேர்மம் உண்டாவதால் வீழ்படிவு முழுவதும் கரைந்துவிடுகிறது;

$$Hg(NO_3)_2 + 2KI = \downarrow HgI_2 + 2KNO_3$$

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

அணைவுச் சேர்மங்கள், அமில உப்புக்கள், ஈரியல்பு சேர்மங்கள் (ஹைட்ராக்சைடை வீழ்படிவடையச் செய்தல்) போன்றவைகள் தோன்றும் வாய்ப்பில்லாவிட்டாலும் வீழ்படி வடையச் செய்யும் வினைப்பொருளை மிகையாகச் சேர்ப்பது உகந்ததல்ல என்பதற்கு மற்ருெரு காரணமும் உண்டு. மிகை யான வீழ்படிவடையச் செய்யும் காரணியை சேர்த்தால் அதன் அயனி அதிகரிப்பதால் வீழ்படிவின் கரைதிறன் குறைகிறது. அதே சமயத்தில் உப்பு விளைவை அதிகரிக்கச் செய்து கரை திறனை உயர்த்தும் நாட்டமும் உள்ளது. வினைப்பொருளின் மிகையான அளவு அதிகமில்லையென்ருல் உப்பு விளைவைவிட அயனிச் செறிவு அதிகரிப்பு மேலோங்கியுள்ளது. எனவே கரை திறன் குறைகிறது. இருப்பினும் மிகையான அளவு மிக அதிகமா

யிருந்தால் எதிர்மாறானது பொருந்துகிறது. அதாவது கரை திறன் குறைவதற்குப் பதில் அதிகரிக்கிறது.

இக் காரணங்களை முன்னிட்டு வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைப்பொருளை செயல்முறையில் 50% மிகையான அளவுக்கு மேல் எப்போதும் பயன்படுத்துவதில்லை: இன்னும் குறைவாகக் கூட பயன்படுத்தப்படுகிறது.

3. **கரைசலின் pH.** வீழ்படிவடையச் செய்தலில் கரைசலின் pH மிகுந்த முக்கியத்துவம் வாய்ந்துள்ளது (பகுதி 5). குறைவாகக் கரையும் ஹைட்ராக்சைடுகள், வீரியமிக்க அமிலம், வீரியம் குறைந்த காரம் ஆகியவற்றின் உப்புக்களையும் வீழ்படிவடையச் செய்வதில் pH ஏற்படுத்தும் மாற்றம் பற்றி முழுதும் ஆராய்வோம்.

குறைவான கரைதிறனுள்ள உலோக ஹைட்ராக்சைடுகளை வீழ்படிவடையச் செய்தல்: இவ்வினைகளில் OH^- அயனிதான் வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைப்பொருள். இதன் செறிவு pH அதிகரிக்கும்போது உயருகிறது. ஹைட்ராக்சைடு வீழ்படிவடைவதற்கும் அது முழுமையாக வீழ்படிவடைவதற்கும் காரணமாக உள்ளது OH^- அயனி செறிவேயாகும். ஹைட்ராக்சைடின் கரைதிறன் அதிகமாயிருந்தால் அதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட அதிகமாயிருப்பதற்குத் தேவைப்படும் OH^- அயனி செறிவும் அதிகமாயிருக்கவேண்டும். அதாவது வீழ்படிவடைதலை தொடங்குவதற்கு தேவைப்படும் pH அதிகமாயிருக்கும்.

ஒரு ஹைட்ராக்சைடு வீழ்படிவடையத் தொடங்கும் pH-ம் முடிவடையும் நிலையிலுள்ள pH-ம் அதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைப் பொறுத்துள்ளது. இக்கணக்கீட்டை மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடுக்கு செய்யலாம் (SP $= 5 \times 10^{-12}$) கரைசலில் Mg^{++}-இன் செறிவு 1×10^{-2} கி. அயனி/லிட்டர் இருந்தால் சமன்பாடு

$$[Mg^{++}][OH^-]^2 = SP_{Mg(OH)_2} = 5 \times 10^{-12}$$

எந்த ஹைட்ராக்சைடு அயனி செறிவில் கரைதிறன் பெருக்கத்தை அடையமுடிகிறது, $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவடையத் தொடங்குகிறது என்பதை இந்த சமன்பாடிலிருந்து பெறலாம். தேவைப்படும் செறிவு

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{SP\ Mg(OH)_2}{[Mg^{++}]}} = \sqrt{\frac{5 \times 10^{-12}}{1 \times 10^{-2}}} = 2.2 \times 10^{-5}$$ கி. அயனி/லிட்டர்

இதன் விளைவாக

$$pOH = -\log 2.2 \times 10^{-5} = -(0.3 - 5.0) = 4.7$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4.7 = 9.3$$

ஆகையால் pH = 9.3 உள்ளபோது 0.01 M கரைசலில் $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவடையத் தொடங்குகிறது;

கரைசலில் ஒரு அயனியின் செறிவு $10^{-5} - 10^{-6}$ கி. அயனி/லிட்டருக்கு குறைந்தால் வீழ்படிவடைதல் முழுமையாக நடைபெற்றுள்ளது என்று கூறலாம். இதில் குறைந்த மதிப்பை (10^{-6}) எடுத்துக்கொண்டு OH^- அயனி செறிவை கணக்கிடு.

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{5 \times 10^{-12}}{10^{-6}}} = 2.2 \times 10^{-3}$$ கி. அயனி/லிட்டர்

இதன் pOH = 2.7, pH = 11.3

pH 11.3-க்கு அதிகமாயிருந்தால் Mg^{++} வீழ்படிவடைவது மேலும் முழுமையானதாயிருக்கும் (அதாவது கரைசலிலுள்ள Mg^{++} அயனிகளின் செறிவு 10^{-6} கி. அயனி/லிட்டர்-க்கு குறைகிறது). மறுதலையாக $pH \leqslant 11 \cdot 3$ இருந்தால் Mg^{++} அயனி முழுமையாக வீழ்படிவடையாது. $pH < 9.3$ உள்ளபோது வீழ்படிவடைதல் நிகழாது. ஆகவே $pH \geqslant 11.3$ உள்ளபோது Mg^{++} ஹைட்ராக்சைடாக முழுமையாக வீழ்படிவடைகிறது.

இன்னும் மிகக் குறைவான கரைதிறன் உள்ள சேர்மமான $Fe(OH)_3$ க்கும் ($Sp = 3.8 \times 10^{-38}$) இத்தகைய கணக்கீடு செய்யலாம். 0.01 M ∴ பெரிக் உப்பிலிருந்து pH = 2-2 உள்ளபோது வீழ்படிவடையத் தொடங்குகிறது. முடிவடைவது $pH \geqslant 3.5$ இல்.

பகுப்பாய்வில் வழக்கமாக பயன்படும் சுமாராக கரையும் பல ஹைட்ராக்சைடுகளுக்கு இதையொத்த கணக்கீடுகளின் முடிவுகள் அட்டவணை 10-இல் தரப்பட்டுள்ளன. (அ) எதிர் அயனி செறிவு 1, 1×10^{-2} கி. அயனி/லிட்டர் உள்ளபோது ஹைட்ராக்சைடு எந்த pH-இல் வீழ்படிவடையத் தொடங்கு

கிறது, (ஆ) செறிவு $C = 1 \times 10^{-6}$ கி. அயனி/லிட்டர்$^{-}$டன் ஒத்துள்ளபோது எந்த pH-இல் வீழ்படிவு முடிவடைகிறது என்று இந்த அட்டவணை காட்டுகிறது. செறிவு C = 1 கி. அயனி/லிட்டர் உள்ளபோது எந்த pH-இல் வீழ்படிவடையத் தொடங்குகிறது என்று கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பையும் சோதனை மூலம் $a = 1$ கி. அயனி/லிட்டர் உள்ளபோது கிடைத்த மதிப்பையும் ஒப்பிடப்பட்டுள்ளன. Ya.A ஃபியல்கோவ், N. V. அக்சல்ரட் (N. V. Aksel'rud) ஆகியவர்கள் சோதனை மூலம் இம் மதிப்புகளை நிர்ணயித்தார்கள். அயனிகளின் வினைத்திறன் குணகங்களை கணக்கீடுகளில் சேர்த்துக்கொள்ளாவிட்டாலும் ஹைட்ராக்சைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களை எப்போதும் துல்லிய தன்மையுடன் நிர்ணயிக்காவிட்டாலும் பல தருவாய்களில் கொள்கை ரீதியாக கணக்கிடப்பட்டதும் சோதனை மூலம் கண்டுபிடித்ததும் நன்கு ஒத்துள்ளன. ஹைட்ராக்சைடுகளை முழுவதும் வீழ்படிவடையச் செய்யத் தேவைப்படும் pH சோதனை மூலம் கண்டுபிடிக்கப்படா விட்டாலும் அட்டவணை 10-இல் கொடுக்கப்பட்டுள்ள கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகளுடன் ஒத்திருக்கவேண்டும்.

அட்டவணை 10-ஐ கொண்டு பகுப்பாய்வின் முக்கியமான தகவல்களை முன்னறிவிக்கலாம். இதை பின்வரும் எடுத்துக்காட்டால் நிரூபிக்கலாம். 0.01 M மக்னீசியம் உப்புக் கரைசலிலிருந்து $Mg(OH)_2$ pH = 9.3 உள்ளபோது வீழ்படிவடைகிறது. 0.1 M NH_4OH-இன் pH = 11.13 (பகுதி 15 எடுத்துக்காட்டு 17 பார்) உள்ளதால் இக்கரைசல் Mg^{++}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்யும். இது சோதனையால் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது. இருப்பினும் சமான அளவு NH_4Cl-ஐ NH_4OH கரைசலுடன் சேர்த்தால் அம்மோனியம் தாங்கல் கரைசல் கிடைக்கிறது. இதன் pH-ஐ பின்வரும் சமன்பாடு கொண்டு கணக்கிடலாம். (பகுதி 16).

$$pH = 14 - pK_{\text{காரம்}} + \log \frac{C_{\text{காரம்}}}{C_{\text{உப்பு}}}$$

இதற்கு இச்சமன்பாட்டை பயன்படுத்தினல்

$$pH = 14 - 4.75 + \log \frac{0.1}{0.1} = 9.25$$

இந்த pH(9.25) $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவடையத் தொடங்கும் கரைசலின் pH-ஐ விட (9.3) குறைவாக இருப்பதால் இந்த

தாங்கல் கரைசலில் $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவடையாது என்று முடிவு கட்டலாம். Mg^{++} அயனியின் வினைகளை (பகுதி 22-1) ஆராயும்போது இம்முடிவு உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது. மாருக NH_4OH+NH_4Cl கலவையை $FeCl_3$ கரைசலுடன் சேர்த்தால் $Fe(OH)_3$ வீழ்படிவாக கிடைக்கிறது. ஏனென்றால் இச் சேர்மத்தின் வீழ்படிவடைதல் $pH \geqslant 3.5$-இல் முடிகிறது. இதுவும் சோதனை மூலம் எளிதில் நிரூபிக்கப்படுகிறது.

$Fe(OH)_3$ வீழ்படிவடைகிறது; ஆனுல் $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவடைவதில்லையே என்பதை எளிதில் புரிந்துகொள்ளலாம். இதற்குக் காரணம் NH_4Cl கொடுக்கும் NH_4^+ பொது அயனிகள் ஆகும். இவைகள் NH_4OH-இன் பிரிகை வீதத்தையும் OH^- அயனி செறிவையும் குறைக்கிறது. ஆகையால் $Mg(OH)_2$-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்தை (5×10^{-12}) எட்ட முடியவில்லை. மாருக $Fe(OH)_3$-இன் கரைதிறன் பெருக்கம் (3.8×10^{-38}) மிகக் குறைவாயுள்ளது. இம்மதிப்பை NH_4OH+NH_4Cl கலவையிலுள்ள OH^- அயனி செறிவிலேயே மிஞ்சிவிட முடிகிறது. எனவே $Fe(OH)_3$, NH_4Cl-இன் முன்னிலையிலேயே வீழ்படிவடைகிறது.

அம்மோனியம் உப்பின் முன்னிலையில் அம்மோனியாவுடன் Mg^{++}, Fe^{++} அயனிகள் வினைப்படுவதில் வேறுபாடுள்ளதால் இதைக்கொண்டு இந்த அயனிகளைப் பிரிக்கலாம். கரைசலின் pH-ஐ ஏற்ற முறையில் சரிசெய்து அயனிகளைப் பிரிப்பது பகுப்பாய்வில் அடிக்கடி பயன்படுவதால் இது மிகவும் செய்முறை முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது.

NH_4Cl அற்ற நிலையில் Mg^{++} $0.1M$ NH_4OH-ஆல் வீழ்படிவடைகிறது என்று முன்பு கண்டோம். $0.1M$ NH_4OH-இன் pH 11.3 உள்ளது. ஆனுல் $Mg(OH)_2$ முழுவதும் வீழ்படிவடையச் செய்ய $pH \geqslant 11.3$ இருக்க வேண்டும். எனவே Mg^{++} அம்மோனியாவினுல் முழுவதும் வீழ்படிவடையாது என்பது தெரிகிறது. இவ்வினையில் உண்டாகும் பொருள்களில் NH_4Cl-ம் ஒன்று என்பதை தெரிந்து கொண்டால் மேற்சொன்னது ஐயமற்றது என்பது புலப்படும்.

$$MgCl_2 + 2NH_4OH = \downarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl$$

NH_4Cl மேலும் மேலும் உண்டாவதால் கரைசலின் pH குறைகிறது. இதனுல் தேவைப்படும் $pH = 11.3$-ஐ விட குறைவான pH-ஐ கரைசல் சமநிலையில் எய்துகிறது. எனவே Mg^{++} அம்மோனியாவினுல் முழுவதும் வீழ்படிவடைவதில்லை.

அட்டவணை 10.
சில ஹைட்ராக்சைடுகள் வீழ்படிவடையும் pH

வாய்பாடு	கரைதிறன் பெருக்கம்	வீழ்படிவடையத்தொடங்கல்			வீழ்படிவடைதல் முடிதல்
		$C = 1$		$C = 10^{-2}$	$C = 10^{-6}$
		சோதனை* மூலம் அறிந்தவை	கணக்கிடப்பட்டவை		
$AgOH$	2×10^{-8}	—	6·3	8·3	12·3
$Mg(OH)_2$	5×10^{-12}	—	8·3	9·3	11·3
$Mn(OH)_2$	4×10^{-14}	—	7·3	8·3	10·3
$Cd(OH)_2$**	$1{\cdot}2 \times 10^{-14}$	6·8	7·0	8·0	10·0
$Fe(OH)_2$	$4{\cdot}8 \times 10^{-16}$	6·6	6·3	7·3	9·3
$Co(OH)_2$**	2×10^{-16}	6·8	6·2	7·2	9·2
$Ni(OH)_2$**	$6{\cdot}3 \times 10^{-16}$	6·7	6·4	7·4	9·4
$Zn(OH)_2$	1×10^{-17}	5·8	5·5	6·5	8·5
$Cu(OH)_2$	$5{\cdot}6 \times 10^{-20}$	4·2	4·4	5·4	7·4
$Cr(OH)_3$	$5{\cdot}4 \times 10^{-31}$	—	3·9	4·6	5·9
$Bi(OH)_3$	$4{\cdot}3 \times 10^{-31}$	—	3·8	4·5	5·8
$Al(OH)_3$	$1{\cdot}9 \times 10^{-33}$	3·6	3·1	3·8	5·1
$Fe(OH)_3$	$3{\cdot}8 \times 10^{-38}$	1·6	1·5	2·2	3·5
$Sn(OH)_2$	5×10^{-26}	—	1·3	2·3	4·3
$Sb(OH)_3$	5×10^{-42}	—	0·2	0·9	2·2

* சோதனை மூலம் பெறப்பட்ட pH மதிப்புகள் சரியாக சொல்லப் போனால் எதிர் அயனிகளின் செறிவு $C = 1$ என்று கொள்வதற்குப் பதில் வினைத்திறன் $a = 1$ என்று கொண்டு கண்டுபிடிக்கப்பட்டவை.

** இந்த ஹைட்ராக்சைடுகளுக்கு கணிசமாக மாறுபட்டுள்ள சில கரைதிறன் மதிப்புகள் விளக்க ஏட்டுத் தொகுதியில் (literature) தரப்பட்டுள்ளன. சோதனை மூலம் அறியப்பட்ட pH மதிப்புகளும் கணக்கிடப்பட்ட pH மதிப்புகளும் ஒத்துள்ளவைகளின் மதிப்பே அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன.

இதற்கு மாறாக வீரியமிக்க காரம் ஒன்றைச் சேர்த்தால், அதாவது NH_4OH-க்கு பதில் KOH-ஐ சேர்த்தால் சிறிது மிகையாக இருந்தால்கூட pH-ஐ *11·3*-ஆக உயர்த்தி விடலாம். எனவே Mg^{++} அயனியை* முழுமையாக வீழ்படியச் செய்யலாம்.

தரப்பட்ட சூழ்நிலையில் வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைப் பொருளின் பிரிகை வீதம் அதிகமாயிருந்தால் குறிப்பிட்ட அயனி மிகவும் முழுமையாக வீழ்படிவடைகிறது என்பதை இவ்வுதாரணம் காட்டுகிறது.

வீரியம் குறைந்த அமிலங்களின் சுமாரான கரைதிறன் உள்ள உப்புக்கள் வீழ்படிவடைதல்: கார்பனேட்டுகள், சல்பைடுகள், சல்பைட்டுகள், பாஸ்பேட்டுகள், ஆர்சினேட்டுகள், குரோமேட்டுகள், ஆக்சலேட்டுகள், டார்டிரேட்டுகள் போன்ற வீரியம் குறைந்த அமிலங்களின் குறைவான கரைதிறனுள்ள உப்புக்கள் வீழ்படிவடைவதிலும் கரைசலின் pH மிகுந்த முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளது. CO_3^{--}, S^{--}, SO_3^{--}, PO_4^{---} முதலிய வினைப்பொருளின் அயனிகள் அவைகளுக்கொத்த வீரியம் குறைந்த அமிலங்களின் நேர் அயனிகளாகும். இந்த அமிலங்கள் வீரியம் குறைந்தவைகளாயிருப்பதால் (அயனிகளாக பிரிகையடைவதற்கு குறைந்த நாட்டம் கொண்டுள்ளன.) இவைகளின் நேர் அயனிகள் H+ அயனிகளுடன் சேர்ந்து HCO_3^-, HS^-, HSO_3^-, HPO_4^{--}, $H_2PO_4^-$ முதலிய நேர் அயனிகளையும் H_2CO_3, H_2S, H_2SO_3, H_3PO_4 முதலிய பிரிகையடையாத மூலக்கூறுகளையும் கொடுக்கின்றன. ஆகையால் கரைசலில் CO_3^{--}, S^{--}, SO_3^{--}, PO_4^{---} முதலிய நேர் அயனிகளின் செறிவுகள் கரைசலின் H+ அயனி செறிவுகளைப் பொருத்துள்ளன. நேர் அயனிகளின் செறிவு H+ அயனியின் செறிவு அதிகரிக்கும்போது அல்லது pH குறையும்போது குறைகிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட உப்பு வீழ்படிவடைந்ததா இல்லையா என்றும் , முழுமையாக வீழ்படிவடைந்ததா என்பதையும் pH நிர்ணயிக்கிறது.

---

* pH=*11·3* உள்ளபோது pOH=*2·7* உள்ளது. ஆகையால் $\log[OH^-] = \bar{2}\cdot 7 = \bar{3}.3$ $[OH^-] = 2\times 10^{-3}$ கி. அயனி/லிட்டர். KOH முழுவதும் பிரிகையடைவதாலும் ஒரு KOH மூலக்கூறு ஒரு OH^- அயனியை கொடுப்பதாலும் மிகையான KOH கரைசலும் 2×10^{-3}M செறிவை (அல்லது அதிகமாக) கொண்டிருக்கும். இது Mg^{++}-ஐ முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்ய போதுமானதே. மேலும் கரைசலில் மிகையான காரத்தை பெறுவது எளிது.

ஹைட்ராக்சைடுகளை போலவே எந்த வீரியம் குறைந்த அமிலத்தின் குறைவான கரைதிறனுள்ள உப்பாக இருந்தாலும் அதை முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்வதற்கு தேவைப் படும் pH அதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தை பொருத்துள்ளது. கரைதிறன் பெருக்கம் குறைவாயிருந்தால் அதை மிஞ்சுவதற்கு தேவைப்படும் வினைப்பொருளின் அயனிச்செறிவு குறைவா யிருக்கும். ஆகையால் H^+ செறிவு அதிகமாயிருந்தாலே (pH குறைவாக) வீழ்படிவடைதல் செயல்முறையில் முழுமையா யிருக்கும். சான்ருக மிகுதியான அமிலக் கரைசலிலேயே ($pH \geqslant 0{\cdot}5$) ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் CdS-ஐ ($SP = 3{\cdot}6 \cdot 10^{-29}$) முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்யலாம். ஆனால் மாங்கனிஸ் சல்பைடை, MnS($SP = 1{\cdot}4 \times 10^{-15}$) காரக் கரைசலில் அல்லது நடுநிலைக் கரைசலில்தான் ($pH \geqslant 7$) வீழ்படிவடையச் செய்ய இயலும்.

கறைதிறன் பெருக்கத்தோடு வீரியம் குறைந்த அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியும் முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது. இம்மாறிலி குறைவாயிருந்தால் வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைப்பொருள் அயனியின் செறிவு குறைவாயிருக்கும். ஏனென்ருல் இவைகள் H^+ அயனிகளுடன் சேருவதால் இவ்வுப்பு முழுமையாக வீழ்படி வடைவதற்கு தேவைப்படும் pH அதிகமாகிறது. சான்ருக கார் போனிக் அமிலம் ($K_1 = 4{\cdot}3 \times 10^{-7}$, $K_2 = 5{\cdot}6 \times 10^{-11}$) ஆக்சாலிக் அமிலத்தைவிட $K_1 = 5{\cdot}9 \times 10^{-2}$, $K_2 = 6{\cdot}4 \times 10^{-5}$) மிகவும் குறை வான வீரியத்தன்மை பெற்றிருப்பதால் Ca^{++}-ஐ கால்சியம் கார்பனேட்டாக வீழ்படிவடையச் செய்வதற்கு அதிகமான pH தேவைப்படுகிறது. இது CaC_2O_4-க்கான pH-ஐ விட அதிக மாயுள்ளது. ஆனால் இவ்விரு உப்புக்களின் கரைதிறன் பெருக் கங்கள் ஏறத்தாழ ($CaCO_3$க்கு $SP = 4{\cdot}8 \times 10^{-9}$, CaC_2O_4க்கு $SP = 2{\cdot}6 \times 10^{-9}$) சமமாயுள்ளன. இம்முடிவு சோதனைகளால் நிரூபிக் கப்பட்டுள்ளன. $CaCO_3$ முழுதும் வீழ்படிவடைய $pH = 9$ தேவைப்படுகிறது. அதாவது காரக்கரைசலில் வீழ்படிவடை கிறது. ஆனால் $pH \approx 4$ உள்ளபோது CaC_2O_4 முழுமையாக வீழ்படிவடைகிறது.

சுமாராகக் கரையும் எந்த உப்பையும் வீழ்படிவடையச் செய்வதற்கு தேவைப்படும் pH-ஐ கணக்கிடுவது பொதுவாக எளிதானதே. ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் பல சல்பைடுகளை வீழ்படிவு செய்வதற்குரிய நிபந்தனைகளை ஆராய்வதில் (பகுதி 39) இது விவரிக்கப்பட்டுள்ளது. வீரியம் குறைந்த அமி லங்களின் குறைவான கரைதிறனுள்ள உப்புக்களை வீழ்படிவடை

யச்செய்ய பயனுகும் வினைப்பொருள்கள் அவ்வமிலங்களின் கரையும் உப்புக்களாகும். இவைகள் நீராற்பகுப்பின் காரண மாக காரத் தன்மை பெற்றுள்ளன. கரைசலில் மிகையான வினைப்பொருளிருப்பதால் இத்தகைய தருவாய்களின் கரைசலின் pH கணிசமான அளவுக்கு முன்னரே நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. இப்பிரச்சினையை மற்ருெரு கோணத்தில் நோக்க வேண்டும்; மிகையான வினைப்பொருளால் உண்டாகும் pH-இல் எவ்வளவு முழுமையாக குறிப்பிட்ட அயனி வீழ்படிவடைகிறது என்பதை நாம் கணக்கிட வேண்டும்.

தொகுதி II எதிர் அயனிகள் தொகுதி வினைப்பொருளான அம்மோனியம் கார்பனேட்டால் $(NH_4)_2CO_3$ வீழ்படிவடைவதை எடுத்துக்காட்டாகக் கொண்டு ஆராயலாம். வீரியம் குறைந்த அமிலமும் (H_2CO_3), வீரியம் குறைந்த காரமும் (NH_4OH) வினைப்பட்டு உண்டான அம்மோனியம் கார்பனேட்டு நீர்க்கரைசலில் மிகுதியாக நீராற்பகுப்பு அடைகிறது * இருகாரத்துவ, பலகாரத்துவ அமிலங்களின் உப்புக்களின் நீராற்பகுப்பு பல கட்டங்களில் நடைபெறுகிறது. இங்கு நீராற்பகுப்பின் முதல் கட்டம்

$$(NH_4)_2CO_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4HCO_3+NH_4OH$$

நிராற்பகுப்பின் இரண்டாவது கட்டம்

$$NH_4HCO_3+H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3+NH_4OH$$

இதன் அயனிச் சமன்பாடு

$$NH_4^{+}+CO_3^{--}+H_2O \rightleftharpoons HCO_3^{-}+NH_4OH$$

$$NH_4^{+}+HCO_3^{-}+H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3+NH_4OH$$

நீராற்பகுப்பின் விளைபொருளின் பிரிகை வீதம் குறைவாயிருந்தால் நீராற்பகுப்பின் அளவு அதிகமாயிருக்கும். நீராற்பகுப்பின் முதல் படியில் உண்டான HCO_3^{-} அயனி $(K_{HCO_3^-} = K_2 = 5\cdot6 \times 10^{-11})$ H_2CO_3-ஐ விட குறைவான பிரிகை வீதம் $(K_1 = 4\cdot3 \times 10^{-7})$ கொண்டுள்ளதால் $(NH_4)_2CO_3$-இன் நீராற்பகுப்பு இரண்டாவது படியைவிட முதல் படியில் அதிகமாக நடைபெறுகிறது; பகுதி 44-இல் காட்டப்பட்டிருக்கும் கணக்

* உப்புக்களின் நீராற்பகுப்பு பகுதி 43-இல் விவரிக்கப்பட்டுள்ளது

டுகளில் 90% CO_3^{--} அயனிகள் HCO_3^- அயனிகளாக மாறி விடுகின்றன என்பது தெரியவருகிறது. மாறுக இரண்டாவது படியில் நீராற்பகுப்பு குறைவாகவே நடைபெறுகிறது. எனவே இதை ஒதுக்கி விடலாம். இதனால் அதிக பிழை நேரிடாது; தொகுதி II எதிர் அயனிகள் வீழ்படிவடைதலில் மிகையான $(NH_4)_2CO_3$ 0·1 M இருந்தால் CO_3^{--} அயனிகள் (0·1 கி. அயனி/லிட்டர்) HCO_3^- அயனிகளாக மாறிவிடுகின்றன என்று முதல் தோராயத்தில் எண்ணிக் கொள்ளலாம். ஆகையால் இரண்டாவதன் செறிவு HCO_3^--இன் செறிவுடன் ($[HCO_3^-] \approx 0·1$ கி. அயனி/லிட்டர்) ஒத்துள்ளது. மேலும் $(NH_4)_2CO_3$ கிட்டத்தட்ட முழுமையாக முதல் படியில் நீராற்பகுப்பு அடைவதால் கரைசலில் சமான அளவில் தனி அம்மோனியாவும் அம்மோனியம் உப்பும் (NH_4HCO_3) உள்ளன. ஆகையால் $pH \approx 9·2$ உள்ள அம்மோனியம் தாங்கல் கலவை உண்டாகிறது. இந்த pH-இல் H+ அயனி செறிவு $= 6 \times 10^{-10}$ கி. அயனி/லிட்டர் இருக்கிறது. கார்போனிக் அமிலத்தின் K_2-விற்கான சமன்பாட்டில் $[HCO_3^-]$, $[H^+]$ ஆகியவற்றின் மதிப்புகளை பதிலீடு செய்தால்

$$K_2 = \frac{[H^+]\,[CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} = \frac{[6 \times 10^{-10}]\,[CO_3]}{[10^{-1}]} = 5·6 \times 10^{-11}$$

எனவே

$$[CO_3^{--}] = \frac{5·6 \times 10^{-11} \times 10^{-1}}{6 \times 10^{-10}} \approx 10^{-2}$$

நீராற்பகுப்பின் முழுமையற்ற நிலையை கருத்தில் கொண்டு இத்தகைய மதிப்பை சரியாக கணக்கிட்டால் : $[CO_3^{--}] = 1·4 \times 10^{-2}$ கி. அயனி/லிட்டர், $pH = 9·13$ (பகுதி 44. எடுத்துக்காட்டு 2) கார்பனேட்டின் $[CO_3^{--}]$ செறிவை தெரிந்து கொண்டால் கார்பனேட்டுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களிலிருந்து வீழ்படிவடைதலின் முடிவில் உலோக அயனிகளின் செறிவுகளை எளிதில் கண்டுபிடிக்கலாம்.

சான்றாக :

$$[Ba^{++}] = \frac{SP_{BaCO_3}}{[CO_3^{--}]} = \frac{8 \times 10^{-9}}{1·4 \times 10^{-2}} = 5·7 \times 10^{-7} \text{ கி. அயனி/லிட்டர்;}$$

ஆகையால் Ba^{++}-இன் வீழ்படிவடைதல் செய்முறை ரீதியில் முழுமையடைகிறது; $CaCO_3(4·8 \times 10^{-9})$ $SrCO_3(1·6 \times 10^{-9})$

ஆகியவற்றின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள் $BaCO_3$-னுடையதை விட குறைவாயிருப்பதால் Ca^{++}, Sr^{++} அயனிகள் இன்னும் முழுமையாக கொடுக்கப்பட்ட pH-இல் வீழ்படிவடைகின்றன.

வீரியமிக்க அமிலங்களின் குறைவான கரைதிறனுள்ள உப்புக்கள் வீழ்படிவடைதல் : வீரியமிக்க ஒரு காரத்துவ அமிலங்களின் குறைவான கரைதிறன் கொண்ட உப்புக்கள் AgCl, AgBr, AgI முதலியன. அவைகளின் நேர் அயனிகளால் Cl^-, Br^-, I^- முதலியவற்றால் வீழ்படிவடைகின்றன. HCl, HBr, HI ஆகியவை கரைசலில் கிட்டத்தட்ட முழுவதும் பிரிகையடைவதால் இந்த நேர் அயனிகள் H^+ அயனிகளுடன் சேருவதில்லை. ஆகையால் இந்த வெள்ளி உப்புக்கள் முழுமையாக வீழ்படிவடைவது கிட்டத்தட்ட கரைசலின் pH-ஐ சார்ந்திருக்காது. சில வேளைகளில் கரைசலிலுள்ள மிகையான அமிலத்தால் ஏற்படும் மாற்றத்தை கணக்கிலெடுத்துக்கொள்ள வேண்டியிருக்கும். ஆனால் இதற்குக் காரணம் உப்பு விளைவு அதிகரிப்பதும் வீழ்படிவடையும் உப்புகளின் எதிர் அயனிகள் அமில நேர் அயனிகளுடன் சேர்ந்து அணைவுச் சேர்மங்கள் உண்டாவதால் வீழ்படிவின் கரைதிறன் அதிகரிப்பதுந்தான் ஆகும்.

குறைவான கரைதிறனுள்ள சல்பேட்டுகளில் நிலைமை மாறுபட்டுள்ளது. ஏனென்றால் H_2SO_4-இன் முதல்படி பிரிகைதான் கிட்டத்தட்ட முழுமையாயுள்ளது, அதாவது H^+, HSO_4^- அயனிகள் தோன்றுவது பிரிகையின் இரண்டாவது படி.

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{--}$$

கணிசமான அளவு ($K_2 = 1{\cdot}2 \times 10^{-2}$) இருந்தாலும் முழுமையடைவதில்லை. ஆகையால் SO_4^{--} செறிவு மிகக் குறைவாக இல்லாமலும் H^+ அயனிகள் செறிவு போதுமான அளவு அதிகமாகவும் இருந்தால் இவைகள் அரைகுறையாக சேர்ந்து HSO_4^- நேர் அயனிகளை கொடுக்கின்றன. எனவே இத்தருவாயில் pH எவ்வித தொடர்பும் அற்றுள்ளது என்று கூற இயலாது. நடுநிலை அல்லது காரக்கரைசலைவிட வீரியமிக்க அமிலக்கரைசலில் குறைவான கரைதிறனுள்ள சல்பேட்டுகள் அவ்வளவு முழுமையாக வீழ்படிவடைவதில்லை. பண்பறி பகுப்பாய்வின் நடைமுறையில் $CaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$ போன்ற அதிகமாகக் கரையும் சல்பேட்டுகளை வீழ்படிவடையச் செய்வதில்தான் இக்கருத்தைப் பயன்படுத்த வேண்டும். மிகக் குறைவான கரைதிறனுள்ள $BaSO_4$-ஐ அமிலக் கரைசலில்கூட முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்யலாம்.

கரைசலின் pH-ஐ கட்டுப்படுத்துதல் : அயனிகளைத் திருப்திகரமான முறையில் பிரிக்க கரைசலின் pH-ஐ தகுந்தவாறு கட்டுப்படுத்தவேண்டும் என்று மேலே கண்டோம். அறியவேண்டிய கரைசலுக்குத் தகுந்த அமிலங்கள், காரங்கள், தாங்கல் கரைசல்களைச் சேர்த்து pH-ஐ கட்டுப்படுத்தலாம். கரைசலை தொடர்ந்து கலக்கிக்கொண்டே அமிலம் அல்லது காரத்தை சொட்டு சொட்டாகச் சேர்க்க வேண்டும். இதைத் தகுந்த நிறங்காட்டி தாட்களால் அல்லது பொதுமூல நிறங்காட்டியால் சோதித்து pH-ஐ அறியலாம். சில வேளைகளில் கரைசலுடன் நிறங்காட்டியை சேர்த்து நிறம் மாறும் வரை அமிலம் அல்லது காரத்தைச் சேர்க்க வேண்டும்.

வினைப்படுத்துவதற்கு அல்லது சேர்ப்பதற்கு தேர்ந்தெடுக்கப்படும் அமிலம் அல்லது காரம் கொடுக்கும் அயனி அறியவேண்டிய கரைசலிலுள்ள அயனிகளுடன் குறுக்கிடாமலும் அடுத்துவரும் பகுப்பாய்வில் எவ்வித சிக்கலை ஏற்படுத்தாமலும் இருக்க வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக K^+-ஐ கண்டறியும்போது அமிலக் கரைசலை KOH அல்லது NH_4OH-ஆல் நடுநிலைப்படுத்தக்கூடாது; எனவே NaOH-ஐ பயன்படுத்துவது தவிர்க்க முடியாததாகிறது; மறுதலையாக Na^+-ஐ கண்டறிவதில் நடுநிலைப்படுத்துவதற்கு KOH பயன்படுகிறது. தொகுதி II எதிர் அயனிகள் அல்லது Pb^{++} உள்ள காரக்கரைசலை நடுநிலைப்படுத்த சல்பூரிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தக்கூடாது. ஏனென்றால் இந்த எதிர் அயனிகள் சுமாராகக் கரையும் சல்பேட்டுகளை வீழ்படிவடையச் செய்து பாய்வில் சிக்கலை உண்டாக்கிவிடுகின்றன. பல தறுவாய்களில் வீழ்படிவடைதல் நிகழும் முன்பு தேவைப்படும் pH-ஐ சரி செய்வது மட்டும் போதாது; வீழ்படிவடைதலால் pH மாறும் வாய்ப்பு உள்ளது என்பதை நினைவில் கொள்ள வேண்டும்; சுமாராகக் கரையும் உப்புக்கள் அவற்றையொத்த அமிலங்களால் வீழ்படிவடையும்போது இந்நிலைமை ஏற்படுகிறது.

$$K^+ + H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows \downarrow KHC_4H_4O_6 + H^+$$

$$Ca^{++} + H_2C_2O_4 \rightleftarrows \downarrow CaC_2O_4 + 2H_4^+$$

$$Zn^{++} + H_2S \rightleftarrows \downarrow ZnS + 2H^+$$

இவ்வினைகளால் H^+ அயனிகள் உண்டாகின்றன என்பதை மேற்காணும் சமன்பாடுகள் காட்டுகின்றன. எனவே வீழ்படிவடைதல் நிகழும்போது pH படிப்படியாகக் குறைகிறது. pH குறைவதைத் தடுக்க தகுந்த ஏற்பாடு செய்யாவிட்டால் வீழ்படி

வடைதல் முழுமையாக நடைபெறுது. பல தாங்கல் கரைசல்களும் கரைசலின் pH மாற்றத்தை எதிர்க்கின்றன. எனவே pH-ஐ சீர்படுத்த தகுந்த தாங்கல் கரைசலை சேர்க்க வேண்டும். சான்றாக முதலிரண்டு வினைகளும் அசிட்டேட் தாங்கல் கலவையின் முன்னிலையில் pH≈4·7 உள்ளபோது நிகழ்த்தப்படுகின்றன. அப்போது K^+-ம் Ca^{++}-ம் கிட்டத்தட்ட முழுமையாக வீழ்படிவடைகின்றன. ஏனென்றால் சோடியம் அசிட்டேட் கொடுக்கும் CH_3COO^- நேர் அயனிகள் H^+ அயனிகளுடன் சேர்ந்து கொள்கின்றன. இதே மாதிரி Zn^{++}-ஐ ஃபார்மேட் தாங்கல் கலவையின் முன்னிலையில் (ஃபார்மிக் அமிலமும் HCOOH ஃபார்மேட் உப்பும்) pH≈2 உள்ளபோது வீழ்படிவடையச் செய்யலாம். தொகுதி III-இன் மற்ற எதிர் அயனிகள் வீழ்படிவடைவது தடுக்கப்படும்போது சிங்க் சல்பைடு மட்டும் கிட்டத்தட்ட முழுமையாக வீழ்படிவடைகிறது. தொகுதி III-இன் மற்ற எல்லா எதிர் அயனிகளின் முன்னிலையில் இச்செய்முறை கொண்டு Zn^{++}-ஐ பின்ன முறையால் கண்டறியலாம்.

தாங்கல் கலவையைச் சேர்ப்பதற்கு முன்பு கரைசலில் சிறிதளவு அமிலம் அல்லது காரம் இருந்தபோதிலும் குறிப்பிட்ட pH-ஐ கொடுப்பதால் தாங்கல் கலவைகளைப் பயன்படுத்துவதும் வசதியாகவே உள்ளது. ஒவ்வொரு தாங்கல் கலவையும் ஒரு குறிப்பிட்ட தாங்கல் திறனை கொண்டுள்ளது. மிகுந்த அளவு H^+ அல்லது OH^- அயனிகளுடன் அல்லாது குறிப்பிட்ட அளவு அயனிகளுடன்தான் சேரும் என்பதை இங்கு நினைவுகூற வேண்டும். இதில் ஏதாவது ஒரு அயனி மிகவும் அதிகமாயிருந்தால் கரைசலின் pH எதிர்பார்க்கப்படும் pH-லிருந்து மிகவும் மாறுபட்டிருக்கும், pH நிலையாகவும் இருக்காது.

தாங்கல் கலவையை அல்லது போதுமான திறனுள்ள தாங்கல் கலவையை (அதாவது அதன் கூறுகளின் செறிவுகள் போதுமான அளவு அதிகமாயிருக்கவேண்டும்) சேர்க்கும் முன்பே செறிவு மிகுந்த அமிலம் அல்லது காரக்கரைசலிலுள்ள பெரும்பாலான அமிலம் அல்லது காரத்தை நடுநிலைப்படுத்த வேண்டும். அப்போதுதான் தங்கல் கலவை திறனுள்ளதாயிருக்கும்.

27. பின்ன வீழபடிவடைதல்

பகுப்பாய்வு செய்முறைகளில் அடிக்கடி பயன்படும் வினைப்பொருள்கள் கரைசலிலுள்ள இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட அயனிகளுடன் சேருவதால் சுமாராகக் கரையும் மின்

பகுளிகள் தோன்றுகின்றன. சான்றாக தொகுதி வினைப்பொருள்களை பயன்படுத்தும்போது இது நிகழ்கிறது. இத்தறுவாய்களில் வீழ்படிவடைதல் எப்படி நிகழ்கிறது ? கரைதிறன் பெருக்க விதி உதவியால் இப்பிரச்சினையை எளிதில் தீர்த்துவிடலாம்.

எடுத்துக்காட்டாக Cl^-, CrO_4^{--} அயனிகளின் செறிவுகள் $[Cl^-] = [CrO_4^{--}] = 1 \times 10^{-1}$ கி. அயனி/லிட்டர் இவ்விதம் உள்ள KCl K_2CrO_4 கலவையின் கரைசலை ஆராய்வோம்; இக்கலவையுடன் $AgNO_3$ கரைசலைச் சொட்டு சொட்டாகச் சேர். அப்போது Cl^-, CrO_4^{--} அயனிகள் Ag^+ அயனிகளைச் சந்திக்கின்றன. பின்வரும் வினைகள் நடைபெறுகின்றன.

$$Ag^+ + Cl^- = \downarrow AgCl$$

$$2\,Ag^+ + CrO_4^{--} = \downarrow Ag_2CrO_4$$

இவ்வுப்புக்களில் எது முதலில் வீழ்படிவடைகிறது? எதனுடைய கரைதிறன் பெருக்கம் முதலில் அடையப்படுகிறதோ (குறைவான Ag^+ செறிவில்) அது முதலில் வீழ்படிவடையும். கொடுக்கப்பட்ட Cl^-, CrO_4^{--} செறிவுகளில் $AgCl^-$-ம் $Ag_2CrO_4^{--}$-ம் வீழ்படிவடைதலை தொடங்குவதற்கு தேவைப்படும்; Ag^+-இன் செறிவுகளை கரைதிறன் பெருக்க விதியால் கணக்கிடலாம் (பிற்சேர்க்கை அட்டவணை IV-ஐ பார்க்க)

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = SP_{AgCl} = 1{\cdot}56 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{--}] = PS_{Ag_2CrO_4} = 9 \times 10^{-12}$$

இச்செறிவுகளை $[Ag^+]_{AgCl}$, $[Ag^+]_{Ag_2CrO_4}$, முறையே இவ்விதம் குறிப்பிட்டு அவைகளின் மதிப்புகளைக் கணக்கிடலாம்.

$$[Ag^+]_{AgCl} = \frac{SP_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1{\cdot}56 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-1}}\ 1{\cdot}56 \times 10^{-9}$$ கி; அயனி/லிட்டர்.

$$[Ag^+]_{Ag_2CrO_4} = \sqrt{\frac{SP_{Ag_2CrO_4}}{CrO_4^{--}}} = \sqrt{\frac{9 \times 10^{-12}}{1 \times 10^{-1}}}$$

$$= 9{\cdot}5 \times 10^{-6}$$ கி. அயனி/லிட்டர்.

ஆகையால் $AgCl$ முதலில் வீழ்படிவடைகிறது. இது குறைவாகக் கரையக்கூடியது.* Ag_2CrO_4-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்தை அடையுமுன்பே இதனுடையதை அடைய முடிகிறது.

---

* $AgCl$, Ag_2CrO_4 ஆகியவற்றின் கரைதிறன் பெருக்கங்களுக்கு பகுதி 24 எடுத்துக்காட்டுகள் 1, 2-களைப் பார்.

இதை சோதனையால் எளிதில் நிரூபிக்கலாம். சம மோலார் செறிவில் ஒரு சில KCl, K_2CrO_4 சொட்டுகளை ஒரு சிறிய சோதனைக்குழாயில் எடுத்துக்கொண்டு $AgNO_3$ கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர், சேர்க்கும்போது ஒவ்வொரு தடவையும் சோதனைக்குழாயிலுள்ளதை நன்கு கலக்க வேண்டும். முதலில் AgCl வெண்ணிற வீழ்படிவாகவும் பின்னர் செங்கற் சிவப்பு நிற Ag_2CrO_4-ம் வீழ்படிவடைகின்றன.

இரண்டாவது உப்பு எப்போது வீழ்படிவடையத் தொடங்குகிறது? கரைதிறன் பெருக்க விதியால் இதை எளிதில் கணக்கிடலாம். வீழ்படிவடைதலின் முழுவதும் $[Ag^+]$, $[Cl^-]$ ஆகியவற்றின் பெருக்குத்தொகை மாறிலியாயுள்ளது, இது AgCl-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்திற்குச் சமம். ஆகையால் Cl^- அயனிகள் வீழ்படிவடையும்போது Ag^+ அயனிச் செறிவு சீராக அதிகரிக்கிறது. முடிவில் CrO_4^{--} அயனிகள் வீழ்படிவடைவதற்கான நிலை வந்தவுடன் இரண்டு உப்புக்களும் ஒருங்கே வீழ்படிவடைகின்றன. (அப்போது கரைசலில் அவைகளின் செறிவுகள் எவ்விதத்தில் உள்ளனவோ அதனுடன் தொடர்புள்ள அளவுகளில்).

அப்போது,

$$\frac{SP_{AgCl}}{[Cl^-]} = \sqrt{\frac{SP_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{--}]}}$$

இச்சமன்பாட்டை மாற்றியமைத்தால்

$$\frac{\sqrt{[CrO_4^{--}]}}{[Cl^-]} = \frac{\sqrt{SP_{Ag_2CrO_4}}}{[SP_{AgCl}]} = \frac{\sqrt{9 \times 10^{-12}}}{1.56 \times 10^{-10}} \approx 2 \times 10^4$$

கரைசலில் CrO_4^{--} அயனியின் செறிவு 1×10^{-1} கி. அயனி/லிட்டர் உள்ளது என்று தெரிகிறது. இதிலிருந்து அத்தருணத்தில் Cl^- செறிவுஎவ்வளவு உள்ளதென்று எளிதில் கண்டுபிடிக்கலாம்:

$$\frac{\sqrt{1 \times 10^{-1}}}{[Cl^-]} \approx 2 \times 10^4$$

அல்லது

$$Cl^- \approx \frac{0.32}{2 \times 10^4} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ கி. அயனி/லிட்டர்}$$

ஆகையால் கிட்டத்தட்ட கரைசலிலுள்ள Cl^- அயனிகள் முழுவதும் நீங்கிய பின்னரே CrO_4^{--} வீழ்படிவடையத் தொடங்குகிறது. வீழ்படிவடையச் செய்யும் அயனியின் செறிவை உயர்த்தும்போது கலவையிலுள்ள அயனிகள் ஒன்றின் பின் ஒன்றாக வீழ்படிவடைகின்றன. இவைகளின் சுமாரான கரைதிறனுள்ள மின்பகுளிகளுடைய கரைதிறன் பெருக்கங்கள் எந்த வரிசையில் அடையப்படுகின்றனவோ அதே வரிசையில் அவைகள் வீழ்படிவடைகின்றன.

வீழ்படிவடையும் அயனிகளின் தொடக்க செறிவுகள் வேறுபட்டிருந்தால் அவைகளின் வீழ்படிவடையும் வரிசை செறிவுகளை சார்ந்துள்ளது. செறிவுகளை தகுந்தவாறு சரி செய்து இவ்வரிசையையே தலைகீழாக மாற்றிவிடலாம்; சான்றாக Cl^-, CrO_4^{--} செறிவுகள் பின்வருமாறு அமைந்தால்,

$$\frac{\sqrt{[CrO_4^{--}]}}{[Cl^-]} > \frac{\sqrt{SP_{Ag_2CrO_4}}}{SP_{AgCl}}$$

முதலில் Ag_2CrO_4-தான் வீழ்படிவடையும்; AgCl அல்ல;

28. வீழ்படிவுகள் கரைதல்

அயனிகள் சுமாரான கரைதிறனுள்ள மின்பகுளிகளாய் வீழ்படிவடைவதன் தொடர்புள்ள பிரச்சினைகளைத் தீர்ப்பதற்கு கரைதிறன் பெருக்க விதி எப்படி பயன்படுகிறது என்பதை மேற்காணும் எடுத்துக்காட்டுகள் காட்டுகின்றன. இதன் நேர் மாறான பிரச்சினையைத் தீர்ப்பதிலும் இதன் பயன் குறைந்ததல்ல, பகுப்பாய்வில் மிகுந்த முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளது— சுமாரான கரைதிறனுள்ள வீழ்படிவுகள் கரைவதற்கான நிபந்தனைகளைக் கண்டுபிடிக்க.

சான்றாக $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவை கரைக்கவேண்டியுள்ளது என்போம் [முடிவில் கிடைக்கும் கரைசலில் Mg^{++}-ஐ கண்டறியவும், வீழ்படிவு $Mg(OH)_2$-தான் என்பதை உறுதிப்படுத்தவும்]. முதலில் $Mg(OH)_2$-டன் உள்ள கரைசல் பூரிதக் கரைசலாயிருக்கவேண்டும் என்றறிந்துகொள்கிறோம். அப்படியானால் $[Mg^{++}] \cdot [OH^-]^2$ அயனிப்பெருக்கம் $Mg(OH)_2$-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்துடன் (5×10^{-12} $25°$ வெப்பநிலையில்) சமமாயிருக்க வேண்டும்.

இக்கரைசலுடன் சிறிதளவு அமிலத்தை சேர்த்தால் என்ன நிகழும்? கரைசலிலுள்ள OH^- அயனிகள் (மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடு பிரிகை யடைவதால் தோன்றுகின்றன) அமிலத்தின் ஹைட்ரஜன் அயனிகளுடன் சேர்ந்து பிரிகை யடையா நீர் மூலக்கூறுகளைக் கொடுக்கின்றன. எனவே $[Mg^{++}] \cdot [OH^-]$ அயனிப்பெருக்கம் $Mg(OH)_2$-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிடக் குறைவாகிறது. ஆகையால் கரைசல் அபூரித நிலை அடைகிறது, அத்துடனுள்ள வீழ்படிவை கரைக்கிறது. அயனிப் பெருக்கம் $[Mg^{++}] \cdot [OH^-]^2$ $Mg(OH)_2$-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்துடன் சமமாகும் வரை இக்கரைதல் தொடர்ந்து நடைபெற்று முடிவில் சமநிலையை அடைகிறது. அமிலத்தைத் தொடர்ந்து சேர்த்தால் சமநிலே தொடர்ந்து மாறிக்கொண்டே செல்கிறது. வீழ்படிவும் கரைந்துகொண்டேயிருக்கும். முடிவில் வீழ்படிவு முழுவதும் கரைந்துவிடுகிறது.

ஆகையால் சுமாராகக் கரையும் மின்பகுளியின் வீழ்படிவை கரைக்க அது கொடுக்கும் அயனிகளில் ஒன்றை பிணைத்துவிட வேண்டும். இதை நிறைவேற்ற சுமாரான கரைதிறனுள்ள மின் பகுளியின் ஒருவகை அயனிகளுடன் கூடி குறைவான பிரிகை வீதம் உள்ள சேர்மத்தைத் தரக்கூடிய அயனிகளைக் கொடுக்கும் மின்பகுளியைச் சேர்க்கவேண்டும்.

அமிலங்கள் $Mg(OH)_2$-டன் வினைப்படுவதை பின்வரும் அயனிச் சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$Mg(OH)_2 + 2H^+ = Mg^{++} + 2H_2O$$

இதே போல் மற்ற சுமாரான கரைதிறனுள்ள சேர்மங்களும் அமிலங்களில் கரைகின்றன.

$$Mn(OH)_2 + 2H^+ = Mn^{++} + 2H_2O$$

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{+++} + 3H_2O$$

மற்றொரு வழியிலும் OH^- அயனிகளை பிணைத்துவிடலாம். அதற்கு NH_4^+ அயனிகளை கரைசலுடன் சேர்க்கவேண்டும். அப்போது NH_4OH உண்டாகிறது. இச்சேர்மத்தின் பிரிகை வீதம் குறைவாயுள்ளது. எனவே பல ஹைட்ராக்சைடுகள் அமிலங்களில் மட்டுமல்லாது அம்மோனியம் உப்புக்களிலும் கரைகின்றன. உதாரணமாக,

$$Mn(OH)_2 + 2NH_4^+ = Mg^{++} + 2NH_4OH$$

$$Mn(OH)_2 + 2NH_4^+ = Mn^{++} + 2NH_4OH$$

இருப்பினும் NH_4OH, H_2O-ஐ விட அதிகமாக பிரிகை அடைவதால் OH^- அயனியின் செறிவு குறைவது அமிலங்களை சேர்க்கும்போதுள்ளதைப் போல் இருக்காது. ஹைட்ராக் சைடுகளைக் கரைக்கும் திறன் அமிலங்களுக்கு உள்ளதைவிட அம்மோனியம் உப்புக்களுக்கு குறைவாயுள்ளது. அம்மோனியம் உப்புக்களில் அதிகம் கரையும் காரங்களுக்குத்தான் நிலைமை இப்படி உள்ளது. ஆனால் குறைவாய் கரையும் $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ முதலிய காரங்கள் அமிலங்களில் எளிதில் கரைகின்றன. ஆனால் அம்மோனியம் உப்புக்களில் கரைவதில்லை.

கரைசலிலுள்ள H^+ அயனிகளை OH^- அயனிகளுடன் சேரச் செய்வதன்மூலம் (காரத்தைச் சேர்த்து) நீரில் சுமாராகக் கரையக் கூடிய அமிலங்களையும் கரைத்து விடலாம்; சான்றாக

$$H_2WO_4 + 2OH^- = WO_4^{--} + 2H_2O$$

சுமாராகக் கரையும் வீரியம் குறைந்த அமிலங்களின் உப்புக்கள் அமிலங்களில் கரைய வேண்டும். ஏனென்றால் அமிலத்தின் H^+ அயனிகள் உப்பின் நேர் அயனிகளுடன் சேர்ந்து அதற்கொத்த வீரியம் குறைந்த அமிலத்தின் பிரிகை அடையா மூலக்கூறுகளாகின்றன. உதாரணமாக,

$$KHC_4H_4O_6 + H^+ = H_2C_4H_4O_6 + K^+$$

வீழ்படிவிலிருந்து வெளிப்படும் $HC_4H_4O_6^-$ அயனி கரைசலுக்குச் சென்று அங்குள்ள H^+ அயனிகளுடன் சேர்ந்து டார்டாரிக் அமில மூலக்கூறுகள் உண்டாகின்றன. இது இலேசாகத்தான் பிரிகையடைகிறது. இந்த நேர் அயனிகளின் செறிவு குறையும் போது கரைசலில் K^+ அயனி செறிவு அதிகரிக்க வேண்டும். ஏனென்றால் $KHC_4H_4O_6$ வீழ்படிவு கரைகிறது. இதேபோன்று பின்வரும் வினைகளின் காரணமாக CaC_2O_4 வீழ்படிவு அமிலங்களில் கரைகிறது.

$$CaC_2O_4 + H^+ = Ca^{++} + HC_2O_4^-$$
$$HC_2O_4^- + H^+ = H_2C_2O_4$$

நீரில் சுமாராகக் கரையும் சல்பைடுகளை இதேபோன்று கரைக்கலாம். உதாரணமாக,

$$ZnS + H^+ = Zn^{++} + HS^-$$

$$HS^- + H^+ = H_2S \uparrow$$

மாருக $BaSO_4$, $SrSO_4$, AgCl, AgI போன்ற வீரியமிக்க அமிலங்களின் சுமாராகக் கரையும் உப்புக்கள் அமிலங்களில் கரைவதில்லே. ஏனென்ருல் இங்கு குறைவான பிரிகைவீதம் உள்ள எந்த சேர்மமும் உண்டாவதில்லே.*

அமில உப்புக்களேக் கொண்ட வீழ்படிவுகள் கரைவதையும் நாம் ஆராய வேண்டும். $KHC_4H_4O_6$ போன்ற உப்புக்கள், அமிலங்கள், காரங்கள் இரண்டிலும் கரைகின்றன. $KHC_4H_4O_6$ வீழ்படிவிலிருந்து வெளியேறி கரைசலுள் புகுந்த $HC_4H_4O_6^-$ அயனிகள் அரைகுறையாக பிரிகையடைவதுதான் இதற்குக் காரணம்.

$$HC_4H_4O_6^- \rightleftharpoons H^+ + C_4H_4O_6^{--}$$

காரத்தால் புகுத்தப்பட்ட OH^- அயனிகள் மேற்கண்ட பிரிகையால் உண்டான H^+ அயனிகளுடன் சேர்கின்றன. இதன் விளேவாக சமநிலே வலது பக்கம் நகர்த்தப்படுகிறது. $HC_4H_4O_6$ அயனியின் செறிவு குறைகிறது. ஆகையால் K^+ அயனி செறிவு அதிகரிக்கிறது. போதுமான அளவு காரம் இருந்தால் வீழ்படிவு கரைகிறது. இவ்வினேயின் அயனிச் சமன்பாடு,

$$KHC_4H_4O_6 + OH^- = K^+ + C_4H_4O_6^{--} + H_2O$$

வீழ்படிவுகள் கரையும்போது அயனிகள் நீக்கப்படுவதற்குக் காரணம் குறையளவு மின்பகுளியின் (நீர், வீரியம் குறைந்த அமிலங்கள் NH_4OH முதலியன) பிரிகை அடையாத மூலக்கூறுகள் உண்டாவதுதான் என்பது மேற்கண்டவைகளிலிருந்து தெரிகிறது.

போதுமான அளவு நிலேத்தன்மை கொண்ட அணேவுச் சேர்மங்களே உண்டாக்குவதன் மூலமும் அயனிகளே நீக்கவோ அல்லது பிணேக்கவோ இயலும். ஆகையால் அணேவுச் சேர்மங்களே தோன்றச் செய்து வீழ்படிவுகளே கரைக்கிருேம்.** சான்ருக சில்வர்

---

* இருப்பினும் சுமாராகக் கரையும் சல்பேட்டுகள் அமிலங்களில் சிறிதளவு அதிகமாகக் கரைகின்றன; ஏனென்ருல் SO_4^{--} அயனிகள் H^+ அயனிகளுடன் சேர்ந்து HSO_4^- நேர் அயனிகளேக் கொடுக்கின்றன என்பதை கவனிக்க வேண்டும்.

** பொது வேதியியலில் அணேவுச் சேர்மங்கள் பற்றி மாணவர்கள் நன்கு அறிந்திருப்பார்கள். இது பகுதிகள் 46–49-இல் ஆராயப்பட்டுள்ளன. இச் சேர்மங்களிலுள்ள $[Ag(NH_3)_2]^+$ போன்ற அணேவு அயனிகள் பிரிகையடைந்து Ag^+ அயனிகளேக் கொடுக்கலாம். ஆனுல் பிரிகை வீதம் மிகக் குறைவாயுள்ளது. ஆகையால் வீழ்படிவுகள் கரைவதில் குறையளவு மின்பகுளிகளின் பிரிகையடையாத மூலக்கூறுகள் தோன்றுவதால் ஏற்படும் விளேவை ஒத்த மாற்றம் அணேவு அயனிகள் உண்டாவதால் ஏற்படுகிறது.

குளோரைடு அமிலங்களில் கிட்டத்தட்ட கரையாததாயிருந்த போதிலும் NH_4OH-இல் எளிதில் கரைகிறது. இது எப்படியென்றால் கரைசலிலுள்ள வீழ்படிவால் தரப்பட்ட Ag^+ அயனிகள் NH_3 மூலக்கூறுகளுடன் சேர்ந்து அணைவு அயனிகளை $[Ag(NH_3)_2]^+$ கொடுக்கின்றன; (NH_3, H_2O ஆகியவற்றிடை நிகழ்வது மீளும் வினையாயிருப்பதால் கரைசலில் எப்போதும் NH_3 இருக்கும்) இதன் விளைவாக கரைசலில் Ag^+ அயனி செறிவில் ஏற்படும் குறைவால் கரைசல், வீழ்படிவு இடையேயுள்ள சமநிலை மாற்றப்பட்டு வீழ்படிவு கரைகிறது.

இவ்வினையின் அயனிச் சமன்பாடு,

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

இதே முறையில் HgI_2 எளிதில் KI-இல் கரைகிறது. ஏனென்றால் Hg^{++} அயனிகள் I^- அயனிகளுடன் சேர்ந்து அணைவு அயனிகளை HgI_4^{--} கொடுக்கின்றன. KI-இன் பிரிகையால் I^- அயனிகள் உண்டாகின்றன.

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

$$HgI_2 + 2I^- = [HgI_4]^{--}$$

இவ்வுதாரணத்தில் I^- பொது அயனிகளை HgI_2 வீழ்படிவுடன் சேர்க்கும்போது HgI_2-இன் கரைதிறன் குறைவதில்லை; மாறாக இவ்வீழ்படிவு முழுவதும் கரைந்து விடுகிறது என்பது புலப்படுகிறது. பிரிக்கும் வினைகளில் முன்பு காட்டியதுபோல் மிகையான வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைபொருளை ஏன் பயன்படுத்தக் கூடாது என்பதற்கான ஒரு காரணம் அணைவுச் சேர்மங்கள் உண்டாவது ஆகும்.

முடிவாக பல ஆக்சிஜனேற்ற—ஒடுக்க செயல் முறைகளுடன் தொடர்புள்ளதாக வீழ்படிவுகள் கரைசல் உள்ளது. சான்றாக CoS, NiS, CuS, Bi_2S_3 போன்ற அமிலங்களில் கரையாத சல்பைடுகள் அடர் HNO_3-டன் சூடு செய்யும்போது எளிதில் கரைகின்றன. காப்பர் சல்பைடு CuS பின்வருமாறு வினைப்படுகிறது.

$$3CuS + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + \downarrow 3S + 2NO\uparrow$$

வீழ்படிவால் தரப்பட்ட, கரைசலிலுள்ள S^{--} அயனிகள் நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து தனி சல்பராகி விடுகின்றன. இதன் விளைவாக S^{--} அய்னி செறிவு குறைகிறது.

Cu^{++} செறிவு அதிகரிக்கிறது. அதாவது CuS வீழ்படிவு கரைகிறது.

பெரும்பாலும் HCl-ல் கரையாத வீழ்படிவு HNO_3-இல் கரைந்து விடுகிறது. ஆகையால் நீரில் சுமாராகக் கரையும் பொருளை கரைக்க வேண்டுமானால் முதலில் HCl-இல் கரைக்க முயல வேண்டும். வீழ்படிவு ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரையாவிட்டால் அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடனும் முடிவில் இராஜத் திராவகத்துடனும் (Aqua regia) (ஒரு கன அளவு அடர் HNO_3-ம் 3 கன அளவு அடர் HCl-ம் சேர்ந்த கலவை) சோதித்துப் பார்க்க வேண்டும், இது நைட்ரிக் அமிலத்தைவிட திறன் மிகுந்த ஆக்சிஜனேற்றியாகும்.

சில வேளைகளில் வீழ்படிவைக் கரைக்க அதன் உறுப்பு அயனிகளை ஒடுக்கம் செய்ய வேண்டிய தேவை ஏற்படலாம். சான்றாக நான்கிணை திறன் மாங்கனீசின் ஹைட்ராக்சைடு $MnO(OH)_2$ சல்பூரிக் அமிலத்தில் கரையாது. ஆனால் KNO_3 அல்லது $NaNO_2$-ஐ சேர்த்தால் Mn^{+IV} ஒடுக்கமடைந்து Mn^{+II} உண்டாகிறது., வீழ்படிவும் கரைகிறது.* இவ்வினையின் சமன்பாடு

$$MnO(OH)_2+KNO_2+H_2SO_4=MnSO_4+KNO_3+2H_2O$$

ஆனால் வீழ்படிவின் ஒரு வகை அயனிகளையாவது ஆக்சிஜன் ஏற்றம் (அல்லது ஒடுக்கம்) செய்யமுடியாவிட்டாலும் ஆக்சிஜன் ஏற்றியை (அல்லது ஒடுக்கியை) பயன்படுத்துவதில் பொருளில்லை.

பேரியம் சல்பேட்டில் ($BaSO_4$) Ba, S ஆகியவை உச்ச இணை திறன்களைக் கொண்டுள்ளன. எனவே HNO_3 அல்லது இராஜ திராவகத்தால் இதை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்ய இயலாது. ஆகையால் $BaSO_4$-ஐ கரைக்க முயல்வது பயனற்ற வேலை என்பது தெளிவாகிறது.

கரைதல் செயல்முறை பற்றிய விவரங்கள் பகுதிகள் 40, 112 ஆகியவற்றில் மேலும் விவரிக்கப்பட்டுள்ளன.

29. சுமாராகக் கரையும் மின்பகுளிகளின் இடைமாற்றம்

சில்வர் குரோமேட்டு Ag_2CrO_4 போன்ற சுமாராகக் கரையும் மின்பகுளியை தகுந்த வினைப்பொருளுடன் (KCl) சேர்த்து AgCl

---

* ரோமன் எண்கள் தனிமத்தின் இணைதிறனைக் காட்டுகிறது.

போன்ற மற்ருெரு பொருளாக மாற்றும் வினை மேலே கண்ட கரைதல் செயல் முறையுடன் நெருங்கிய தொடர்பு கொண்டுள்ளது.

இவ்வினைகளின் காரணத்தை எளிதில் புரிந்து கொள்ளலாம். சில்வர் குரோமேட்டு வீழ்படிவின் மேலுள்ள கரைசலில் உள்ள Ag^+ அயனிகள் சேர்க்கப்படும் KCl கொடுக்கும் Cl^- அயனிகளுடன் சேருகின்றன. AgCl, Ag_2CrO_4-ஐ விட குறைவாகக் கரையக் கூடியது. Ag^+ அயனிச் செறிவு சில்வர் குளோரைடின் கரைதிறன் பெருக்கத்தை மிஞ்சுவதாக உள்ளதால் AgCl வீழ்படிவடைகிறது. இருப்பினும் Ag_2CrO_4-டன் தொடர்புள்ள இக் கரைதல் அபூரித நிலை அடைகிறது. இதற்குக் காரணம் Ag^+ அயனிகள் நீக்கப் படுவதாகும். ஆகையால் Ag_2CrO_4 கரைகிறது. இதனுல் உண்டாகும் Ag^+ அயனிகள் உடனே Cl^- அயனிகளுடன் சேர்கின்றன. இச்செயல் முறைகளை பின்வருமாறு விளக்கலாம்.

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{--}$$
$$+$$
$$2KCl \longrightarrow 2Cl^- + 2K^+$$
$$\downarrow$$
$$2AgCl \text{ வீழ்படிவு}$$

இதன் விளைவாக போதுமான அளவு KCl-ஐ சேர்த்தால் Ag_2CrO_4 முழுவதையும் AgCl-ஆக மாற்றி விடலாம்.

இதை எளிதில் சோதனைமூலம் நிரூபிக்கலாம். சில சொட்டுகள் K_2CrO_4 கரைசலுடன் $AgNO_3$ கரைசலை சேர். Ag_2CrO_4 வீழ்படிவு உண்டாகிறது; மிகையான KCl கரைசலைச் சேர்த்து சோதனைக் குழாயைக் குலுக்கு. சிவப்பு நிற வீழ்படிவு (Ag_2CrO_4) வெண்மை நிறமாக (AgCl) மாறுகிறது.

இதே முறையில் சுமாரான கரைதிறன் உள்ள சேர்மங்களை இன்னும் குறைவான கரைதிறனுள்ள சேர்மங்களாக மாற்றலாம். உதாரணமாக, $SrSO_4$-ஐ ($SP = 2{\cdot}8 \times 10^{-7}$) Na_2CO_3 கரைசலுடன் சேர்த்து $SrCO_3$-ஆக ($SP = 1{\cdot}6 \times 10^{-9}$) மாற்றலாம்.

இது செய்முறை முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது. அமிலங்களில் $SrSO_4$ கரைவதில்லை. வீரியமிக்க அமிலத்தின் உப்பு, சுமாரான கரைதிறன் உள்ளது. (பகுதி 28) ஆகையால் $SrSO_4$-ஐ கரைக்க இதை முதலில் அமிலங்களில் கரையக்கூடிய $SrCO_3$-ஆக மாற்ற வேண்டும்.

கரைதிறன் பெருக்கங்களை ஒப்பிட்டால் $BaSO_4$-ஐ $(1 \cdot 1 \times 10^{-10})$ $BaCO_3$-ஆக (8×10^{-9}) மாற்ற இயலாது என்றெண்ணத் தோன்றுகிறது. ஆனால் உண்மையில் அப்படியில்லை. $BaCO_3$-இன் கரைதிறன் மிஞ்சப்பட்டவுடன் அது வீழ்படிவடைகிறது.

அதாவது

$$[Ba^{++}] \cdot [CO_3^{--}] > SP_{BaCO_3}$$

அல்லது

$$[Ba^{++}] > \frac{SP_{BaCO_3}}{[CO_3^{--}]}$$

எனினும் இங்கு Ba^{++}-இன் செறிவு $BaSO_4$-இன் கரைதிறனை சார்ந்துள்ளது. அதை பின்வருமாறு தெறிவிக்கலாம்.

$$[Ba^{++}] = \frac{SP_{BaSO_4}}{[SO_4^{--}]}$$

இச்சமன்பாடுகளை ஒப்பிட்டால் பின்வரும் சூழ்நிலையில் $BaSO_4$-ஐ $BaCO_3$-ஆக மாற்றலாம் என்பது தெளிவாகிறது.

$$\frac{SP_{BaSO_4}}{[SO_4^{--}]} > \frac{SP_{BaCO_3}}{[CO_3^{--}]}$$

அதாவது

$$\frac{[CO_3^{--}]}{[SO_4^{--}]} > \frac{SP_{BaCO_3}}{SP_{BaSO_4}}$$

கரைதிறன் பெருக்கங்களின் மதிப்புகளை இச்சமன்பாட்டில் புகுத்தினால்

$$\frac{[CO_3^{--}]}{[SO_4^{--}]} > \frac{8 \times 10^{-9}}{1 \cdot 1 \times 10^{-10}} \quad \text{அல்லது} \quad \frac{[CO_3^{--}]}{[SO_4^{--}]} > 73$$

ஆகையால் $BaSO_4$-ஐ $BaCO_3$ ஆக மாற்ற CO_3^{--}-இன் செறிவு SO_4^{--} இன் செறிவைப்போல் 73 மடங்கு இருக்க வேண்டும். SO_4^{--} செறிவு $(1 \times 10^{-5}$ கி. அயனி/லிட்டர்) மிகக் குறைவாய் உள்ளதால் இச்சூழ்நிலையை எளிதில் பூர்த்தி செய்துவிடலாம்.

இருப்பினும் வினை முழுமையாக நடைபெறுவதில்லை என்பதை எளிதில் உணரலாம். பின்வரும் சமன்பாட்டிலிருந்து

$$BaSO_4 + CO_3^{--} \rightleftharpoons BaCO_3 + SO_4^{--}$$

வினை நிகழும்போது CO_3^{--} இன் செறிவு குறைகிறது. SO_4^{--} இன் செறிவு அதிகரிக்கிறது. இச் செறிவுகளின் விகிதம் 73-க்கு சமமானால் சமநிலை ஏற்படுகிறது. $BaSO_4$ மேலும் $BaCO_3$-ஆக மாறுவது' நின்றுவிடுகிறது.

இருப்பினும் வீழ்படிவிலிருந்து திரவத்தை இறுத்தெடுத்து புதிய கார்பனேட்டுக் கரைசலை சேர்த்தால் வினை மீண்டும் தொடங்குகிறது. இச்செயல் முறையை சில தடவைகள் திரும்பத் திரும்பச் செய்தால் $BaSO_4$ முழுவதையும் $BaCO_3$-ஆக மாற்றி விடலாம்.

பேரியம் சல்பேட்டை கரைதிறன் அதிகமுள்ள சேர்மமான $BaCO_3$-ஆக மாற்ற முடிந்தாலும் இவ்வினை அவ்வளவு எளிதில் நடைபெறுவதில்லை. ஒரே தடவை வினைப் பொருளுடன் (Na_2CO_3) சேர்த்து வினையை முழுமையாக நடைபெறச் செய்ய இயலவில்லை. பேரியம் சல்பேட், கார்பனேட் ஆகியவற்றின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள் அதிகமாக வேறுபடாததால்தான் (73 மடங்கு) இவைகளை ஒன்றிற்கொன்று மாற்ற இயலுகிறது என்ற அடிப்படையைப் புரிந்துகொள்வது எளிதுதான்.

மாறாக

$$AgI + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + I^-$$

இவ்வினையில் வினைப்படும் பொருளின் (AgI) கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட விளைபொருளின் (AgCl) கரைதிறன் பெருக்கம் 1,000,000 மடங்கு அதிகமாயுள்ளது. AgI-ஐ KCl கரைசலுடன் திரும்பத் திரும்ப வினைப்படுத்தினாலும் வினை எந்த குறிப்பிடத் தக்க அளவிற்கும் நிகழ்வதில்லை. ஆனால் இதற்கு நேர்மாறான வினை—AgCl, AgI ஆக மாறுவது—எளிதில் நடைபெறுகிறது. AgCl-ஐ KI கரைசலுடன் ஒரே தடவை சேர்த்தாலும் முழுமையாக மாறிவிடுகிறது. இதை எளிதில் சோதனை மூலம் காட்டலாம். AgCl-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்து மூலக்கரைசலிலிருந்து வடிகட்டி பிரித்தெடுத்து, KI கரைசலுடன் சேர்த்து குலுக்கினால் AgCl, AgI-ஆக மாறுவதால் வீழ்படிவு மஞ்சளாகிறது.

அயனிகளை பிரிப்பதிலும், பின்ன முறையால் கண்டறிவதிலும் சுமாரான கரைதிறனுள்ள சேர்மங்களின் இடைமாற்றம் பயன் படுகிறது. எளிதில் கரையும் சேர்மங்களைவிட சுமாராகக் கரையும் வீழ்படிவடையச் செய்யும் இயல்புடைய திண்ம வினைப் பொருள்

களைப் பயன்படுத்துவதில் பல நன்மைகள் உண்டு. ஏனென்றால் இவைகளுக்கு தேர்ந்தெடுக்கும் தன்மை அதிகமாயுள்ளது. சான்றாக $CdSO_4$ போன்ற கரையும் உப்பின் கரைசலை S^{--}, SO_3^{--} அயனிகள் உள்ள கரைசலுடன் சேர்த்தால் இந்த இரு அயனிகளும் வீழ்படிவடைகின்றன. ஏனென்றால் அவைகளின் கேட்மியம் உப்புக்கள் நீரில் சுமாராகக் கரையக்கூடியவை. $CdSO_4$-க்குப் பதில் CdS-ஐ விட அதிகமாகவும் $CdSO_3$-ஐ விட குறைவாகவும் கரையும் $CdCO_3$-ஐ சேர்த்தால் S^{--} வீழ்படிவடைகிறது. ஆனால் SO_3^{--} வீழ்படிவடைவதில்லை.

இதே முறையில் சல்பேட்டுக் கரைசலை திண்ம PbS-டன் வினைப்படுத்தி Cu^{++}-ஐ Cd^{++}-அயனிகளிலிருந்து பிரிக்க இயலும். பின்வரும் வினைகள் நிகழ்கின்றன.

$$PbS + Cu^{++} = \downarrow CuS + Pb^{++}$$

$$Pb^{++} + SO_4^{--} = \downarrow PbSO_4$$

Cd^{++} அயனிகள் கரைசலிலேயே தங்கிவிடுகின்றன. எனவே அவைகளை Cu^{++} அயனிகளிலிருந்து பிரித்துவிடலாம். இந்த இரண்டு உலோகங்களின் சல்பைடுகளை வீழ்படிவடையச் செய்ய H_2S-ஐ பயன்படுத்த வேண்டும்.

சுமாராகக் கரையும் ஒரு சேர்மத்தை தரப்பட்ட சூழ்நிலையில் இன்னும் குறைவாகக் கரையும் மற்றொன்றாக மாற்றும் வினைகளை பயன்படுத்தி மற்றொரு முறையில் அயனிகளைப் பிரிக்கலாம். சுமாராகக் கரையும் பல பொருள்களைக் கொண்ட கலவையிலுள்ள ஒருவகை அயனிகளை மட்டும் தகுந்த வினைப்பொருள்களுடன் சேர்த்து கரையச் செய்து மற்றவைகளிலிருந்து பிரித்துவிடலாம். இக்கரைசலைக் கொண்டு தகுந்த சோதனைகள் நிகழ்த்தி அதிலுள்ள அயனியைக் கண்டறியலாம்.

சான்றாக தயோசயனிக் அமிலத்தின் (HCNS) நேர் அயனியை கண்டறிய $FeCl_3$-டன் வினைப்படுத்தவேண்டும். இத்துடன் ஆழ்ந்த சிவப்பு நிற ஃபெரிக் தயோசயனேட்டை $Fe(CNS)_3$ கொடுக்கிறது.

$$3CNS^{-} + Fe^{+++} \rightleftharpoons Fe(CNS)_3$$

I^{-} அயனிகள் இவ்வினையில் குறுக்கிடுகின்றன. ஏனென்றால் இவைகள் Fe^{+++}அயனிகளால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடைந்து தனி

அயோடினைக் கொடுக்கின்றன. இதுவும் $Fe(CNS)_3$ நிறத்தை ஒத்த செம்பழுப்பு நிறத்தை உண்டாக்குகிறது.

$$2I^- + 2Fe^{+++} = I_2 + 2Fe^{++}$$

I^--ஐ CNS^- அயனியிலிருந்து பிரிப்பதை பின்வருமாறு செயல் படுத்தலாம். கரைசலை HNO_3-ஆல் அமிலத்தன்மை அடையச் செய்து $Ag\ NO_3$ கரைசலை சேர். அப்போது I^-, CNS^- அயனிகள் AgI, $AgCNS$-ஆக வீழ்படிவடைகின்றன. இவ்வீழ்படிவை கரைசலிலிருந்து பிரித்தெடுத்து கழுவி, மிகையான KBr-டன் சேர்த்து குலுக்கவேண்டும். $AgBr$-இன் கரைதிறன் பெருக்கம் ($7{\cdot}7 \times 10^{-13}$) $AgCNS$-னுடையதைவிட ($1{\cdot}16 \times 10^{-1}$) குறைவாயிருப்பதால் சில்வர் தயோசயனேட் சில்வர் புரோமைடாக மாறிவிடுகிறது.

$$AgCNS + Br^- = AgBr + CNS^-$$

கரைசலிலுள்ள CNS^- அயனிகளை $FeCl_3$-டன் வினைப்படுத்தி கண்டறியலாம். AgI-இன் கரைதிறன் பெருக்கம் ($1{\cdot}5 \times 10^{-6}$) $AgBr$-னுடையதைவிட குறைவாக இருப்பதால், KBr-டன் வினைப் படுத்தி AgI-ஐ $AgBr$-ஆக குறிப்பிடத்தக்க அளவு மாற்ற இயலாது. ஆகையால் I^- அயனிகள் கரைசலுக்குச் செல்வதில்லை. இதன் காரணமாக CNS^--ஐ கண்டறிவதில் I^- குறுக்கிடுவதில்லை.

வீழ்படிவிலுள்ள ஒருவகை அயனியை மட்டும் பிரிப்பதற்கு வினைப்பொருளை தேர்ந்தெடுப்பதில் மேற்கண்டது போன்ற எடுத்துக்காட்டிலுள்ளதுபோல் வீழ்படிவுகளின் வாய்பாடுகள் ஒத்த மாதிரி இருந்தால்தான் அவைகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களை ஒப்பிடும் அடிப்படையை மேற்கொள்ளலாம். வேறுபட்ட வகை வாய்பாடுகளைக் கொண்ட வீழ்படிவுகளுக்கு—$Ag_4[Fe(CN)_6]$, $AgBr$, அல்லது $Ag\ I$ Ag_2S போன்ற—வினைப்பொருளை தேர்ந்தெடுப்பதில் சுருக்கிய கரைதிறன் பெருக்கங்களை (reduced solubility product) பயன்படுத்த வேண்டும். சான்றாக பின்வரும் வினையின்,

$$Ag_4[Fe(CN)_6] + 4Br^- \rightleftharpoons 4AgBr + [Fe(CN)_6]^{==}$$

சமநிலை மாறிலி

$$K = \frac{[Fe(CN)_6]^{==}}{[Br^-]^4} = \frac{SP_{Ag_4[Fe(CN)]_6}}{(SP_{AgBr})^4} = \frac{1{\cdot}5 \times 10^{-41}}{(7{\cdot}7 \times 10^{-13})^4}$$

$$= \frac{1{\cdot}5 \times 10^{-41}}{3{\cdot}5 \times 10^{-49}} = 4{\cdot}3 \times 10^7$$

சமநிலை மாறிலி SP_{AgBr}-இன் நான்காம் அடுக்குடன் சார்ந்துள்ளது. முதல் அடுக்கு அல்ல. இந்த நான்காம் அடுக்கின் மதிப்பு ($3{\cdot}5 \times 10^{49}$) N. A. தருனேவ் சொல் வழக்கில் AgBr-இன் சுருக்கப்பட்ட கரைதிறன் பெருக்கம் எனப்படும். வினையின் சமன்பாட்டில் காட்டப்பட்டுள்ள அளவுக்கு பொருளின் (AgBr) கரைதிறன் பெருக்கத்தை அடுக்கு எண்ணல் உயர்த்தவேண்டும்.

இவ்வினையின் சமநிலை மாறிலி ($4{\cdot}3 \times 10^{7}$) அதிகமாயிருப்பதால் சமநிலையில் வினையின் விளைபொருள்களின் செறிவு $[Fe(CN)_6]^{==}$ அயனிகள் எஞ்சியுள்ள Br^- அயனிகளின் செறிவை விட மிக அதிகமாயுள்ளது என்பது தெளிவாகிறது. அதாவது வினையின் சமநிலை வலது பக்கம், கரைதிறன் பெருக்கம் குறைந்த Ag Br தோன்றும் பக்கம் அதிகமான அளவுக்கு நகர்த்தப்பட்டுள்ளது.

வெள்ளி உப்புக்களை அவைகளின் சுருக்கப்பட்ட கரைதிறன் பெருக்கங்கள் குறையும் வகையில் வரிசைப்படுத்தினல் பின்வரும் வகையீடு கிடைக்கிறது*.

$Ag_3[Fe(CN)_6] \rightarrow$	$AgCl \rightarrow$	$Ag_4[Fe(CN)_6] \rightarrow$	$AgCl \rightarrow$
$(9{\cdot}8\times10^{-26})^{4/3}$	$(1{\cdot}56\times10^{-10})^4$	$1{\cdot}5\times10^{-41}$	$(2\times10^{-12})^4$
$4{\cdot}5\times10^{-34}$	$5{\cdot}9\times10^{-40}$	$1{\cdot}5\times10^{-41}$	$1{\cdot}6\times10^{-47}$
$\rightarrow AgCNS$	$\rightarrow AgBr$	$\rightarrow AgI$	$\rightarrow Ag_2S$
$(1{\cdot}16\times10^{-12})^4$	$(7{\cdot}7\times10^{-13})^4$	$(1{\cdot}5\times10^{-16})^4$	$(1{\cdot}6\times10^{-49})^2$
$1{\cdot}8\times10^{-48}$	$3{\cdot}5\times10^{-49}$	$5{\cdot}1\times10^{-64}$	$3\ 6\times10^{-98}$

சுமாராகக் கரையும் சேர்மங்களின் இடை மாற்றம் குறைவான சுருக்கப்பட்ட கரைதிறன் பெருக்கங்களைக் கொண்ட சேர்மங்கள் தோன்றும் பக்கம் பெரும்பான்மையாக நடைபெறுகிறது என்று மேலே காட்டப்பட்டுள்ளது. மேலே வரிசைப்படுத்தப்பட்டுள்ள சில்வர் உப்புக்களின் வீழ்படிவுகளுடன் KI கரைசலை சேர்த்தால் AgI-க்கு இடதுபக்கம் உள்ளவையெல்லாம் AgI-ஆகவும் ஒத்த நேர் அயனிகளாகவும் மாறுகின்றன. அதாவது $[Fe(CN)_6]^{---}$, Cl^-, $[Fe(CN)_6]^{==}$ CNS^-, Br^- கரைசலுக்குள் செல்கின்றன. மாறாக வரிசையில் AgI-க்கு வலது பக்கமுள்ள Ag_2S குறைவான கரைதிறன் பெருக்கத்தைக் கொண்டுள்ளது, KI-டன் குறிப்பிடத்

* வரிசையின் அடியில் சுருக்கப்பட்ட கரைதிறன் பெருக்கத்தின் மதிப்புகளும் நடு வரிசையில் கணக்கீடின் முறையும் காட்டப்பட்டுள்ளன.

தக்க அளவு AgI-ஆக மாறுவதில்லை, கண்டுபிடிக்கத்தக்க அளவு S^{--} அயனிகள் கரைசலுக்குள் செல்வதில்லை.

இருப்பினும் சுருக்கப்பட்ட கரைதிறன் பெருக்கங்களிடையே வித்தியாசம் அதிகமிருந்தால்தான் இவ்விதி முழுவதும் செல்லத் தக்கது. சான்றாக சில்வர் குளோரைடு, சில்வர் தயோசயனேட்டை விட குறைவான சுருக்கப்பட்ட கரைதிறன் பெருக்கத்தைக் கொண்டிருந்தபோதிலும், புரோமைடு குளோரைடு கரைசல்கள் கணிசமான அளவு CNS^- அயனிகளை Ag CNS வீழ்படிவிலிருந்து கரையச் செய்கின்றன.

பேரியம், லெட் உப்புகள், பல உலோகங்களில் சல்பைடுகள் போன்ற குறைவான கரைதிறன் கொண்ட சேர்மங்களுக்கும் இத்தகைய வரிசைகளைத் தோற்றுவிக்கலாம்.

இந்த எடுத்துக்காட்டுகள் N. A. தஞனேவின் வரிசை விதியின் தன்மையையும் உட்கருத்தையும் விளக்குகின்றன.

30. பரிமாற்ற வினைகளின் திசை

பரிமாற்ற வினைகளின் திசையை நிர்ணயிக்கக்கூடிய குணகங்களின் முக்கியமானது வினைபொருள்களில் ஒன்றினுடைய குறைவான கரைதிறனாகும். ஒரு வினையில் தோன்றிய ஒரு மின் பகுளியின் கரைதிறன் பெருக்கம் குறைவாயிருந்தால், அம்மதிப்பின் எல்லை எளிதில் மீறப்பட்டு அந்த மின் பகுளி கிட்டத்தட்ட முழுமையாக வீழ்படிவாகிறது. ஒரு வினையில் ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட சுமாராகக் கரையும் மின்பகுளிகள் தோன்றினால் மிகக் குறைவான கரைதிறன் உள்ள மின்பகுளி முதலில் வழக்கமாக வீழ்படிவடைகிறது.

பரிமாற்ற வினைகளின் திசையை நிர்ணயிக்கும் மற்றொரு குணகம் குறைவான பிரிகைவீதம் உள்ள சேர்மம் உண்டாதல். வீழ்படிவுகள் கரைதல் என்ற பகுதியில் இக்கருத்து ஆராயப்பட்டது. நடுநிலைப்படுத்தல் வினையும் இவ்வகையைச் சேர்ந்தது தான். இங்கு H^+, OH^- அயனிகள் சேர்கின்றன.

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

வீரியமற்ற அமிலங்களை அவைகளின் உப்புக்களிலிருந்து வீரிய அமிலத்தால் வெளியேற்றுவதும், வீரியமற்ற காரத்தை வீரிய காரங்களால் வெளியேற்றுவதும், குறைந்த பிரிகைவீதம் கொண்ட சேர்மங்கள் தோன்றுவதால் ஏற்படும் மற்றொரு வினைவாகும்.

சான்ருக CH_3COONa கரைசலுடன் HCl கரைசலை சேர்த்தால் அமிலத்தின் பெரும்பாலான H^+ அயனிகள் CH_3COO^- அயனிகளுடன் சேர்ந்து வீரியமற்ற அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை யடையாத மூலக்கூறுகளை கொடுக்கின்றன.

$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$$

அல்லது

$$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$$

கரைசல் கணிசமான அளவு குறைந்த அமிலத்தன்மை அடைகிறது.

கரைசலின் அமிலத்தன்மையைக் குறைத்து வீரியமிக்க அமிலங்களில் கரையக் கூடியதாகவும், அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரையாமலும் இருக்கும் வீழ்படிவை தோன்றச் செய்யும் வினைகளில் இது அதிகமாகப் பயன்படுகிறது. ($KHC_4H_4O_6$, CaC_2O_4, BaC_2O_4 ZnS முதலியன). இவ்வினைகள் சோடியம் அசிட்டேட் முன்னிலையில் நிகழ்த்தப்படுகின்றன. இதை சிறிது மிகையாக எடுத்துக்கொண்டால் அசிட்டேட் தாங்கல் கலவை உண்டாகிறது; இவ்வுப்புக்கள் முழுமையாக வீழபடிவடைவதற்கு வேண்டிய PH-ஐ இந்த தாங்கல் கலவை நிலையாக வைத்துள்ளது.

அமிலக் கரைசல்களை நடுநிலைப்படுத்துவதற்குச் சில வேளைகளில் வீரியமிக்க அமிலங்கள் வீரியம் குறைந்த அமிலத்தின் உப்புக்களினிடையே நிகழும் வினைகள் பயன்படுகின்றன. பொதுவாக Na_2CO_3, K_2CO_3, $CaCO_3$ முதலிய கார்பனேட்டுகள் பயன்படுகின்றன. அப்போது உண்டாகும் தனி H_2CO_3 சிதைந்து நீரிலியையும் நீரையும் கொடுக்கிறது.

$$2HCl + CaCO_3 = CaCl_2 + \uparrow CO_2 + H_2O$$

அல்லது

$$2H^+ + CaCO_3 = Ca^{++} + \uparrow CO_2 + H_2O$$

கரைசலை அம்மோனியம் உப்புடன் வினைப்படுத்திஞல் வீரியமிக்க காரத்தை வீரியம் குறைந்த காரத்தால் பதிலீடு செய்யலாம். உதாரணமாக:

$$NaOH + NH_4Cl = NaCl + NH_4OH$$
$$OH^- + NH_4^+ = NH_4OH$$

பரிமாற்ற வினை நடைபெற ஒரு குறிப்பிட்ட அயனியின் செறிவை குறைக்க வேண்டியுள்ளது. குறைவான கரைதிறன்

உள்ள அல்லது குறைந்த பிரிகை வீதம் உள்ள சேர்மங்கள் உண்டாவதால் மட்டுமல்லாது கொடுக்கப்பட்ட சூழ்நிலையில் எளிதில் ஆவியாகும் சேர்மம் உண்டாவதாலும் இது செயல் படுத்தப்படுகிறது.

சான்ருக

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl \uparrow$$

இவ்வினையை நீரில்லா சூழ்நிலையில் சூடேற்றி நிகழ்த்திஞல் HCl வாயுவாக வெளியேறிவிடுகிறது.

அதேபோல் நைட்ரேட் கரைசலை H_2SO_4-டன் ஆவியாக்கிஞல் சல்பூரிக் அமிலம் தனி HNO_3-ஐ வெளியேற்றுகிறது. இது ஆவியாக வெளிப்படுகிறது.

உதாரணமாக

$$Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2HNO_3 \uparrow$$

கரைசலிலுள்ள NO_3^- அயனிகள் வேண்டத்தகாத நிலை ஏற்பட்டால் (அவைகளின் ஆக்சிஜனேற்ற பண்பின் காரணமாக) அவைகளை நீக்குவதற்கு இம்முறை பயன்படுகிறது.

ஒரு அமிலத்தை அதன் உப்பிலிருந்து பெறுவதற்கு இம் முறையை பயன்படுத்தும் போது தோன்றும் அமிலத்தைவிட எளிதில் ஆவியாகாத ஒரு அமிலத்துடன் உப்பை வினைப்படுத்த வேண்டும். பொதுவாக சல்பூரிக் அமிலம் எளிதில் ஆவியாகாத அமிலமாக பயன்படுகிறது.

ஆவியாகும் தன்மையில் உள்ள வேறுபாடுகளைக் கொண்டு சில வேளைகளில் வீரியமிக்க அமிலத்தை அதன் உப்பிலிருந்து வீரியம் குறைந்த அமிலத்தால் வெளியேற்றலாம். சான்ருக சோடியம் குளோரைடை, NaCl மிகவும் வீரியம் குறைந்த அமிலங்களில் ஒன்ருன எளிதில் ஆவியாகாத போரிக் அமிலத்துடன் H_3BO_3 ஆவியாக்கிஞல் உப்பிலிருந்து HCl வெளியேற்றப்படு கிறது. இதை யொத்த வினைபொருள்களில் ஒன்றின் குறைவான கரைதிறனைச் சார்ந்துள்ள ஒரு வினை கீழே தரப்பட்டுள்ளது.

$$CuCl_2 + H_2S + \downarrow CuS + 2HCl$$

இவற்றிலிருந்து மின்பகுளிக் கரைசல்களில் பரிமாற்ற வினைகள் நடைபெறுவதற்குத் தேவையான முக்கிய நிபந்தனை கரைசலிலிருந்து ஒரு குறிப்பிட்ட வகை அயனிகளை குறைவான கரைதிறன், எளிதில் ஆவியாதல், வினைபொருள் ஒன்றின்

குறைவான பிரிகைவீதம் போன்ற காரணங்களால் நீக்கவேண்டும் என்று தெரிகிறது.

அத்தகைய பண்புகள் உள்ள சேர்மங்கள் உண்டாகவில்லையெனில் வினை நடைபெறாது.

அத்தகைய வினைகளுக்கு அயனிச்சமன்பாடு எழுதினால் இக் கருத்து தெளிவாகிறது. உதாரணமாக,

$$NaCl + KNO_3 = NaNO_3 + KCl$$

அயனிச் சமன்பாட்டின் இரு பக்கங்களிலும் உள்ள அயனிகளெல்லாம் நன்கு ஒத்துள்ளதால் எல்லாவற்றையும் தள்ளுபடி செய்யலாம்.

$$Na^+ + Cl^- + K^+ + NO_3^- = Na^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^-$$

எனவே கரைசலில் எவ்வினையும் நிகழவில்லை என்பது தெளிவாகிறது.

31. அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் தன்மை பற்றிய தற்கால கருத்துகள்

வீரியம் குறைந்த அமிலத்தின் உப்பு வீரியமுள்ள அமிலத்தின் கரைசலுடன் வினைப்படும்போது அக்கரைசலின் அமிலத்தன்மை குறைகிறது. சில வேளைகளில் காரத்தால் நடுநிலைப்படுத்தப்படுவதுபோல் அமிலம் முழுவதும் இவ்வுப்பினால் நடுநிலைப்படுத்தப்படுகிறது. செய்முறையில் அமிலக் கரைசல்கள் Na_2CO_3-ஆல் நடுநிலைப்படுத்தப்படுகிறது. பின்வருமாறு வினை நடைபெறுகிறது.

$$2H^+ + CO_3^{--} = H_2CO_3 = H_2O + CO_2 \uparrow$$

வீரியமிகுந்த காரத்துடன் வீரியம் குறைந்த காரத்தின் உப்பைச் சேர்த்தாலும் இதை யொத்த விளைவுகளைக் காண இயலும். இவ்வினைகள் நடுநிலையாக்கல் வினைகளை மிகவும் ஒத்துள்ளன. அப்போது கரைசல்களின் அமிலத்தன்மை அல்லது காரத்தன்மை குறைகிறது அல்லது முழுவதும் நீக்கப்படுகிறது. ஆனால் மின்னாற் பிரிகை கொள்கையால் இந்த ஒற்றுமை குறிப்பிடப்படவில்லை. இக்கொள்கைப்படி நடுநிலைப்படுத்தல் வினையின்போது H^+, OH^- அயனிகள் சேர்ந்து பிரிகையடையாத நீர் மூலக்கூறுகளைக் கொடுக்கின்றன. நடுநிலைப்படுத்தலைப் பற்றிய இக்கருத்து நிச்சயமாக குறுகிய நோக்குடையதாகும்.

மின்னூற் பிரிகை கொள்கையிலிருந்து பெறப்பட்ட அமிலம், காரம் பற்றிய வழக்கமான கருத்துகளில் உள்ள மற்றொரு குறை இக்கருத்துக்கள் நீர்க்கரைசல்களுக்கு மட்டும் பயன்படுத்தக்கூடிய தாயுள்ளன. மற்ற கரைப்பான்களின் கரைசல்களுக்குப்பயன் படுத்த இயலாது. இதை பின்வரும் உதாரணங்களால் விளக்கலாம். அம்மோனியம் குளோரைடு ஒரு மாதிரி (typical) உப்பு என்று ஒத்துக்கொண்டுள்ளோம். இதன் நீர்க் கரைசலின் பண்புகள் இக்கருத்தை வலியுறுத்துகின்றன. ஆனால் திரவ அம்மோனியாவில் இதை கரைத்தால் அக்கரைசல் வீரியமுள்ள அமிலத்தின் எல்லாப் பண்புகளையும் பெற்றுள்ளது. உலோகங்கள் இதில் கரைந்து ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுகின்றன, ஆனால் இதில் H^+ அயனிகள் இல்லை. யூரியா $CO(NH_2)_2$ நீர்க்கரைசலில் நடுநிலையாயிருந்தபோதிலும் திரவ அம்மோனியாவில் அமிலமாகவும் OH^- அயனிகளை உண்டாக்காவிட்டாலும் நீரற்ற அசிட்டிக் அமிலத்தில் காரமாகவும் செயல்படுகிறது. நீர்க் கரைசலில் வீரியமிக்க அமிலமாக செயல்படும் நைட்ரிக் அமிலம் திரவ HF இல் அல்லது நீரற்ற H_2SO_4-இல் காரமாக உள்ளது. மின்னூற்பிரிகை கொள்கையின் உள்ளடங்காத இத்தகைய பல கருத்துகளை எடுத்துக் காட்ட இயலும். அறிவியலில் புகுந்த இக்கொள்கையின் அமிலம் காரம் பற்றிய கருத்துக்களின் பொருத்தமில்லா தன்மையினை நிரூபிக்கும் சான்றுகளாக இவைகள் அமைகின்றன. எனவே, இப்பழைய கருத்துக்களை புதிய, பொதுவான கருத்துக்களடங்கிய சோதனைகளுடன் பொருந்துகிற கொள்கையால் வெளியேற்ற வேண்டிய தேவை ஏற்படுகிறது.

ஆகையால் புதிய கொள்கைகள் தோற்றுவிக்கப்பட்டன. அதில் மிகப் பரவலாக ஏற்றுக்கொள்ளப்பட்டது 1923-இல் பிரான்ஸ்டட், லவ்ரி (Bronsted and Lowry) ஆகியவர்களால் தோற்றுவிக்கப்பட்ட அமிலங்கள் காரங்கள் பற்றிய புரோட்டான் மாற்ற (protolytic theory) கொள்கையாகும்.

புரோட்டான் மாற்ற கொள்கைப்படி அமிலங்கள் புரோட்டானை வழங்கக்கூடிய (புரோட்டான் வழங்கிகள்) பொருள்கள் (அல்லது அயனிகள்), காரங்கள் புரோட்டானை வாங்கக்கூடிய (புரோட்டானை ஏற்பவை) பொருள்கள் (அல்லது அயனிகள்). அமிலம் புரோட்டானை இழப்பது மீளும் செயல் முறையாயிருப்பதால் புரோட்டான் நீங்கியபின் எஞ்சியுள்ளது புரோட்டானுடன் சேரக்கூடியதாயுள்ளது. அதாவது இது ஒரு காரம். எனவே ஒவ்வொரு அமிலத்திற்கும் ஒரு இணை காரம் உள்ளது, அமிலம் ஒரு புரோட்டானை இழந்து இணைகாரமாக மாறுகிறது.

அமிலம் $\rightleftharpoons$ H^+ + காரம்.

சில இணை அமில கார இரட்டை (conjugate pairs) களுக்கான எடுத்துக்காட்டுகள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

அமிலம்	புரொட்டான்	காரம்
H_3O^+	$\rightleftharpoons$	$H^+ + H_2O$
H_2O	$\rightleftharpoons$	$H^+ + OH^-$
NH_4^+	$\rightleftharpoons$	$H^+ + NH_3$
CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	$H^+ + CH_3COO^-$
HCl	$\rightleftharpoons$	$H^+ + Cl^-$
HCO_3^-	$\rightleftharpoons$	$H^+ + CO_3^{--}$
$H_2PO_4^-$	$\rightleftharpoons$	$H^+ + HPO_4^{--}$
$Al(OH_2)_6^{+++}$	$\rightleftharpoons$	$H^+ + Al(OH_2)_5OH^{++}$

மேற்கண்டவைகளிலிருந்து பின்வரும் முடிவுகளை அறியலாம்.

(அ) அமிலம், காரம் பற்றிய கருத்துக்களை புரொட்டான் மாற்ற விதி பெரிதும் விரிவுபடுத்தியுள்ளது. அமிலங்கள் என்று (CH_3COOH, HCl முதலிய) முன்பு கருதப்பட்ட பொருட்கள் அல்லாது அமிலம் என்ற சொல் புரொட்டான்களை கொடுக்கக் கூடிய எல்லா அயனிகளையும் உள்ளடக்கியுள்ளது. உதாரணமாக HCO_3^-, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$ முதலிய அயனிகளை கொள்ளலாம். பலகாரத்துவ அமிலங்களெல்லாம் அரைகுறையாக ஹைட்ரஜன் அயனிகளை இழப்பதால் இத்தகைய நேர்அயனி அமிலங்கள் உண்டாகின்றன. எதிர்அயனி அமிலத்திற்கு உதாரணம் NH_4^+ அயனி, இது ஒரு புரொட்டானை இழந்து கார NH_3-ஐ கொடுக்கிறது. எதிர்அயனி அமிலத்திற்கு மற்றொரு உதாரணம் H_3O^+ ஹைட்ரோனியம் அயனி, H_2O மூலக்கூறுடன் ஒரு புரெட்டான் சேர்வதால் இது உண்டாகிறது. இது OH^- அயனிகள் அல்லது வீரியம் குறைந்த அமிலங்களின் நேர் அயனிகள் போன்ற காரங்களுக்கு புரொட்டானை கொடுக்கின்றன. இவ்வகுப்பைச் சார்ந்த மற்றவைகள் $Al(OH_2)_6^{+++}$, $Fe(OH_2)_6^{+++}$, $Cu(OH_2)_4^{++}$ முதலிய நீரேற்றமடைந்த எதிர் அயனிகள் ஆகும். இவைகள் புரொட்டான்களை இழந்து $Al(OH_2)_5OH^{++}$, $Fe(OH_2)_5OH^{++}$, $Cu(OH_2)_3OH^+$ முதலிய காரங்களை கொடுக்கின்றன. எதிர்அயனி, நேர் அயனி அமிலங்களுக்கு மாறாக வழக்கமான அமிலங்கள் மின்னேற்றமற்று

உள்ளன. இவைகளை நடுநிலை (neutral acids) அமிலங்கள் எனலாம்.

காரங்களில் முதன்மை வாய்ந்தவை OH^- அயனிகள், இவைகள் எளிதில் புரோட்டான்களை ஏற்கின்றன. புரோட்டான்களை ஏற்கக்கூடிய CO_3^{--}, CN^-, CH_3COO^- முதலிய நேர் அயனிகளும் காரங்கள்தான் இக்கண்ணோட்டத்தினால் அமிலங்கள் கார்பனேட்டுகளால் நடுநிலை அடைவதை எளிதில் புரிந்துகொள்ளலாம். ஏனென்றால் கார்பனேட்டுகள் OH^- அயனிகளைப் போன்ற CO_3^{--} அயனிகளைக் கொண்டுள்ளன. இவைகள் OH^- அயனிகளுடன் எளிதில் சேர்கின்றன. உதாரணமாக அம்மோனியா நீர் அல்லது அமில மூலக்கூறுகளிலிருந்து புரோட்டானை பெறுகின்றன. எனவே இது நடுநிலை காரம்.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_3 + CH_3COOH \rightleftharpoons NH_4^+ + CH_3COO^-$$

இங்கு தரப்பட்ட சான்றுகளிலிருந்து புரோட்டான்களை கொடுக்கும், ஏற்கும் இரு பண்புகளையும் சில பொருள்கள் கொண்டுள்ளன என்பது புலப்படுகிறது. அதாவது அவைகள் அமில, கார பண்புகளை ஒருங்கே கொண்டுள்ளன. இக்கொள்கையின் சொல் வழக்கில் அவைகளை ஈரியல்பு புரோட்டான் மாற்றி பொருள்கள் (amphiprotic substances). இதற்கு சான்று நீர். இது ஒரு புரோட்டானை இழந்து ஒரு காரத்தை (OH^- அயனி)யும் ஒரு புரோட்டானை ஏற்று அமிலத்தையும் (ஹைட்ரோனியம் அயனி H_3^+O) கொடுக்கிறது. நீரின் இந்த இருவகை இயல்பை புரோட்டான் மாற்ற கொள்கையின் பிரிகை சமன்பாடு மூலம் விளக்கலாம்.

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

இவ்வினையில் ஒரு H_2O மூலக்கூறு எலக்ட்ரானை இழக்கிறது, அமிலப் பண்பை காட்டுகிறது, மற்றொரு மூலக்கூறு எலக்ட்ரானை ஏற்று காரப்பண்பை காட்டுகிறது. மற்ற பல கரைப்பான்களும் இதை யொத்த ஈரியல்பு புரோட்டான் மாற்ற பண்புடையவைகளாயுள்ளன. சான்றாக திரவ அம்மோனியா அரைகுறையாக சிதைவடைகிறது.

$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

இங்கு NH_4^+ அயனி அமிலப் பண்புகளையும் NH_2^- அயனி காரப் பண்புகளையும் (நீர்க் கரைசல்களிலுள்ள H_3O^+, OH^- அயனிகளை ஒத்து) கொண்டுள்ளன.

தனி புரொட்டான்கள் கரைசலில் இருக்கும் வாய்ப்பு இல்லை என்று சோதனை மூலம் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது. ஆகையால் சமன்பாட்டில் காட்டப்பட்டுள்ளதுபோல் புரொட்டான் சேர்க்கை அல்லது புரொட்டான்

$$\text{அமிலம்} \rightleftharpoons H^+ + \text{காரம்}$$

விலகல் தனியாக நடைபெறுவதில்லை. அமிலத்திலிருந்து புரொட்டான்கள் அவைகளை ஏற்கக்கூடிய காரங்களுக்கு மாற்றப் படுகின்றன. அதாவது இரு செயல்முறைகளும் ஒரேசமயத்தில் நடைபெறுகின்றன.

$$\text{அமிலம்}_1 = H^+ + \text{காரம்}_1$$

$$\text{காரம்}_2 + H^+ = \text{அமிலம்}_2$$

இந்த இரு சமன்பாடுகளை கூட்டினால் இவ்வினையின் பின்வரும் மொத்த சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\text{அமிலம்}_1 + \text{காரம்}_2 = \text{அமிலம்}_2 + \text{காரம்}_1$$

இவ்விதம் புரொட்டான் மாற்ற கொள்கைப்படி ஒரு அமிலம் காரத்துடன் வினைப்பட்டால் ஒரு புதிய அமிலமும், ஒரு புதிய காரமும் உண்டாகின்றன. பின்வரும் எடுத்துக்காட்டுகள் இதை விளக்குகின்றன.

அமிலம்$_1$	காரம்$_2$	அமிலம்$_2$	காரம்$_1$

$$CH_3COOH + OH^- = H_2O + CH_3COO^-$$

$$CH_3COOH + NH_3 = NH_4^+ + CH_3COO^-$$

$$H_3O^+ + NH_3 = NH_4^+ + H_2O$$

$$HCO_3^- + OH^- = H_2O + CO_3^{--}$$

சக பிணைப்பு அமில, கார மூலக்கூறுகள் கரைப்பானுடன் இடையீடுற்று உண்டாக்கும் கரைப்பானேற்றம் பெற்ற அயனிகளின் காரணமாக அவைகள் மின்பிரிகை அடைகின்றன என்பது சோதனை மூலம் (பகுதி II) காட்டப்பட்டுள்ளது. அமிலம், காரம் ஆகியவற்றின் மின்பிரிகையை புரொட்டான் மாற்ற கொள்கையாலும் விளக்கலாம். இவைகள் கரைப்பானுடன் புரொட்டான் மாற்றம் அடைகின்றன. உதாரணமாக அசிட்டிக்

அமிலம் பிரிகை அடைவதை பின்வரும் சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.*

$$\underset{\text{அமிலம்}_1}{CH_3COOH} + \underset{\text{காரம்}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{அமிலம்}_2}{H_3O^+} + \underset{\text{காரம்}_1}{CH_3COO^-}$$

அசிட்டிக் அமில மூலக்கூறுகளால் இழக்கப்பட்ட புரொட்டான்களை காரமாக செயல்படும் கரைப்பான் (H_2O) வாங்கிக் கொள்கிறது. மாறாக காரங்கள் அமிலமாக செயல்படும் கரைப்பான் மூலக்கூறுகளிலிருந்து புரொட்டானை ஏற்றுக்கொள்கின்றன. நீர்க்கரைசலில் அம்மோனியா, அனிலின் ($C_6H_5NH_2$) ஆகியவை பிரிகையடைவதையும் சமன்பாடுகளால் குறிப்பிடலாம்.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$$

$$\text{காரம்}_1 \quad \text{அமிலம்}_2 \quad \text{அமிலம்}_1 \quad \text{காரம்}_2$$

ஒரு அமிலத்தின் திறன் அது எவ்வளவு எளிதில் புரொட்டான்களை இழக்கிறது என்பதையும் ஒரு காரத்தின் திறன் அது எவ்வளவு எளிதில் புரொட்டானுடன் சேர்கிறது என்பதையும் பொருத்துள்ளது. இத்துடன் கரைப்பானின் பண்புகளும் குறிப்பிடத்தக்க முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவை. கொடுக்கப்பட்ட சூழ்நிலையில் கரைப்பானின் காரத்தன்மை அதிகமாயிருந்தால், அதாவது அது புரொட்டானுடன் கொண்டுள்ள நாட்டம் அதிகமாயிருந்தால் அமிலம் மிகுதியாக பிரிகையடைகிறது. மறுதலையாக கரைப்பான் புரொட்டானிடம் கொண்டுள்ள நாட்டம் குறைந்தால் காரத்தின் பிரிகை வீதம் அதிகரிக்கிறது. அதாவது கரைப்பான் புரொட்டானை இழக்கும் இயல்பு அதிகரித்தால் காரத்தின் பிரிகைவீதம் மிகுதியாகும்.**

அமிலங்கள், காரங்கள் பற்றிய புரொட்டான் மாற்ற கொள்கை, கொள்கையின் முடிவுகள் செல்லத்தக்கவை என்பதை நிரூபிக்க பல சான்றுகளைக் கொடுக்கலாம். உதாரணமாக நீர்

---

* CH_3COO^- அயனிகள் நீரேற்றம் அடைவதையும், ஹைட்ரோனியம் அயனி H_3O^+ மேலும் நீரேற்றம் அடைவதையும் இங்கு விலக்கிவிடுவதால் இதுவும் சுருக்கப்பட்ட சமன்பாடுதான்.

** பெரும்பாலான கரைப்பான்கள் ஈரியல்பு புரொட்டான் மாற்றி பண்புகளை கொண்டிருப்பதால் அமிலங்கள், காரங்கள் இரண்டும் பிரிகை அடைகின்றன என்பதை நினைவு கூற வேண்டும்.

அதிகமான புரொட்டான் நாட்டம் கொண்ட காரத்தன்மை மிகுந்த கரைப்பான். எனவே வீரியமிக்க அமிலங்களான $HClO_4$, H_2SO_4, HCl, HNO_3 போன்றவற்றை நீரில் கரைத்தால் புரொட்டான் மாற்ற சமநிலை அமிலம் (HA), கரைப்பான் (H_2O) ஆகியவற்றிடையே ஏற்படுகிறது.

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

அமிலம்$_1$ காரம்$_2$ அமிலம்$_2$ காரம்$_1$

இச்சமநிலை கிட்டத்தட்ட முழுவதும் வலது பக்கம் நகர்த்தப் படுகிறது. இந்த அமிலங்கள் கரைசலில் முழுமையாக பிரிகையடைகின்றன. நீர்க்கரைசல்களில் இவைகள் புரொட்டானை இழக்கும் நாட்டத்தில் உள்ள வேறுபாடுகள் கரைப்பானின் மிகுதியான புரொட்டானை ஏற்கும் நாட்டத்தால் முழுவதும் மறைக்கப் படுகின்றன.

இருப்பினும் எத்தில் ஆல்கஹால் C_2H_5OH போன்ற குறைவான காரத்தன்மையுடைய கரைப்பானை நீருக்கு பதில் எடுத்துக் கொண்டால் அமிலங்களின் திறன்களிடையேயுள்ள வேறுபாடுகள் நன்கு புலப்படுகின்றன. இந்த கரைப்பானில் நைட்ரிக் அமிலம் சுமாரான வீரிய அமிலமாகிறது. அசிட்டோன் CH_3COCH_3 அல்லது நைட்ரோபென்ஜீன் போன்ற புரொட்டான் நாட்டம் குறைவாயுள்ள கரைப்பான்களில் $HClO_4$, H_2SO_4 தவிர மற்ற எல்லா அமிலங்களும் சுமாரான வீரிய அமிலங்களாகின்றன. ஆனால் இதே அமிலங்கள் நீர்க்கரைசலில் வீரியமிகுந்த அமிலங்களாயுள்ளன.

இன்னும் குறைவான புரொட்டான் நாட்டமும், அதிகமான புரொட்டான் இழக்கும் இயல்பையும் கொண்ட கரைப்பானன நீரற்ற H_2SO_4-இல் $HClO_4$ மட்டுந்தான் தொடர்ந்து வீரிய அமிலமாயுள்ளது. ஏனென்றால் இதற்கு இன்னும் குறைவான புரொட்டான் நாட்டம் உள்ளது. இக்கரைப்பானில் நைட்ரிக் அமிலம் H_2SO_4-லிருந்து புரொட்டான்களைப் பெற்று நைட்ரோனியம் அயனிகளை $[NO_3H_2]^+$ கொடுப்பதால் கார இயல்புடையதாகிறது. அம்மோனியம், *ஹைட்ரோனியம் அயனிகளைப்போல் இயைபில் ஒத்துள்ள நைட்ரோனியம் அயனியும் ஒரு எதிர் அயனி அமிலம். கரிம அமிலங்கள் எஸ்டர்கள், ஆல்கஹால்களை ஒத்த சேர்மங்களும் இக்கரைப்பானில் காரங்களாயுள்ளன.

* நைட்ரோனியம் பெர்குளோரேட், $[NO_3H_2]ClO_4$ திண்ம நிலையில் பிரித்தெடுக்கப்பட்டுள்ளது.

காரப் பண்புகளுடைய கரைப்பான்களில் எதிர்மாறான தொடர்புகளை அறிய முடியும். சான்றாக நீரைவிட காரத்தன்மை அதிகம் கொண்ட திரவ அம்மோனியாவில் நீர்க்கரைசலில் வீரியம் குறைந்ததாயிருந்த பல அமிலங்கள் வீரியம் மிகுந்தவைகளாகி விடுகின்றன.

நீர்க்கரைசல்களில் சமமான வீரியமுள்ள அமிலங்களின் புரொட்டானை இழக்கும் நாட்டம் அமிலத்தன்மை அதிகமாய்க் கொண்ட கரைப்பான்களில் எப்படி குறைகிறது என்பதை அளந்தறிந்தால் பின்வரும் வரிசைமுறையை அடையலாம்.

$$HClO_4 > H_2SO_4 > HCl > HBr > HI > HNO_3$$

புரொட்டான் மாற்ற கொள்கையின் அடிப்படை சமன்பாட்டிலிருந்து அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றிடையே உள்ள தொடர்பை பின்வருமாறு தெரிவிக்கலாம்.

$$\text{அமிலம்} \rightleftharpoons H^+ + \text{காரம்}$$

இணை கார அமிலங்களின் திறன்கள் எதிர் விகிதத்திலுள்ளன என்பது தெளிவாகிறது. அதாவது அமிலம் வீரியமிக்கதாக இருந்தால் அதன் இணைகாரம் வீரியம் குறைந்ததாயிருக்கும். மேலும் எதிர்மாறாக, உதாரணமாக HCl ஒரு வீரியமிக்க அமிலம். இதன் மூலக்கூறுகள் புரொட்டானை இழக்கக்கூடிய நாட்டத்தை மிக அதிகமாகப் பெற்றுள்ளது. எனவே கிட்டத்தட்ட இவைகள் நீர்க்கரைசலில் பிரிகையடைகின்றன.

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

பிரிகையின் விளைவாகத் தோன்றும் Cl^- அயனிகள் மிகக் குறைவான புரொட்டான் நாட்டம் கொண்டவை. அதாவது அவை மிகவும் குறைவான காரத்தன்மை உடையவை. அசிட்டிக் அமிலம் வீரியம் குறைந்த அமிலம், குறைவான புரொட்டானை இழக்கும் நாட்டம் உள்ளது; எனவே நீர்க்கரைசலில் இதன் பிரிகை வீதம் குறைவாயுள்ளது. மாறாக இதன் இணை காரம் (CH_3COO^-) புரொட்டானுடன் சேரும் நாட்டத்தை அதிகமாகக் கொண்டுள்ளது. ஆகையால் இது ஒரு வீரியமிக்க காரம்.

பல்வேறுபட்ட பொருள்களின் நீர்க்கரைசல்கள், நீரற்ற கரைசல்கள் ஆகியவற்றின் இயல்பை புரொட்டான் மாற்ற கொள்கை முன்னறிவிக்கிறது. இது அரேனியசின் மின்பிரிகை கொள்கையை விட அமிலம், காரங்களைப்பற்றி மிகவும் பொதுவான கருத்துக்களடங்கிய ஒரு கொள்கை. முந்திய கொள்கையால் முழுவதும் மாறு

பட்ட செயல்முறைகளாகத் தோன்றுபவைகள் இக்கொள்கையின் கண்ணோட்டத்தில் ஒன்றாக இணைகின்றன. இதில் நடுநிலைவினைகள், வீரியமிக்க அமிலங்கள் வீரியம் குறைந்த அமிலங்களின் உப்புகள் அல்லது வீரியமிக்க காரங்கள் வீரியம் குறைந்த காரங்களின் உப்புகள் ஆகியவற்றின் இடையீடு உப்புக்கள் நீராற்பகுப்படைதல், அமிலம் காரங்களின் மின் பிரிகை உள்ளடங்கும். இக்கொள்கை புரொட்டான் மாற்ற வினைகளுக்கும் ஆக்சிஜன் ஏற்ற ஒடுக்க வினைகளுக்கும் இடையே ஒரு பொருத்தத்தை உண்டாக்குகிறது. ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியின் அணுக்களிலிருந்து (அல்லது அயனிகள்) எலக்ட்ரான்கள் ஆக்சிஜன் ஏற்றியின் அணுக்களுக்கு (அல்லது அயனிகள்) மாற்றப்படுவதே ஆக்சிஜன் ஏற்ற ஒடுக்க வினையாகும். பழைய கருத்துக்களைவிட புரொட்டான் மாற்ற கொள்கையால் ஏற்படும் நன்மைகளை இவைகளெல்லாம் விளக்குகின்றன. இருப்பினும் இது முழுமையாக ஒத்துக்கொள்ளப்படவில்லை. இதற்கு மேலும் ஏற்படும் வளர்ச்சிக்கு தற்போதுள்ள எல்லா வேதி கருத்துக்களையும் திருத்தவேண்டியிருக்கும்.

வினாக்களும்—கணக்குகளும்*

1. $CaCO_3$-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்திற்கான சமன்பாட்டை தருக. $CaCO_3$-இன் கரைதிறன் 0.0069 கி/லிட்டர் இருக்குமானால் கரைதிறன் பெருக்கத்தின் மதிப்பை கணக்கிடு.

விடை: $4{\cdot}8\times10^{-9}$.

2. $Fe(OH)_3$-இன் கரைதிறன் 2×10^{-8} கி/லிட்டர். இதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தை கணக்கிடு.

விடை. $3{\cdot}8\times10^{-38}$

3. $CaSO_4$-இன் கரைதிறன் 2 கி/லிட்டர். இதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தை கணக்கிடு. வினைத்திறன் குணகங்களையும் கணக்கிலெடுத்துக்கொள்.
விடை. $6{\cdot}5\times10^{-5}$

4. கரைதிறன் பெருக்கங்களிலிருந்து $PbSO_4$, PbI_2 ஆகியவற்றின் கரைதிறன்களை மோல்கள்/லிட்டர், கிராம்கள்/லிட்டர்-லும் கணக்கிடு. கரைதிறன் பெருக்கம் குறைவாயுள்ள உப்பு அதிகமான கரைதிறனை கொண்டுள்ளது ஏன்?

விடை. (அ) $PbSO_4$-இன் கரைதிறன்: $1{\cdot}5\times10^{-4}M$; $4{\cdot}5\times10^{-2}$ கி/லிட்டர் (ஆ) PbI_2-இன் கரைதிறன் $1{\cdot}3\times10^{-3}M$; $6{\cdot}0\times10^{-1}$ கி/லிட்டர்.

* எல்லா கணக்குகளிலும் கரைதிறனும் கரைதிறன் பெருக்கங்களும் 20° வெப்ப நிலையில் தரப்பட்டுள்ளன.

5. $Pb_3(PO_4)_2$-இன் கரைதிறன் பெருக்கம் $1·5 \times 10^{-32}$ இதன் கரைதிறனை கிராம்கள்/லிட்டர்-லும் பூரிதக் கரைசலில் Pb^{++}, PO_4^{---} அயனிகளின் செறிவுகளையும் கணக்கிடு.

விடை. $1·37 \times 10^{-4}$ கி/லிட்டர்; $[Pb^{++}] = 5·1 \times 10^{-7}$ கி. அயனி/லிட்டர்; $[PO_4] = 3·4 \times 10^{-7}$ அயனி/லிட்டர்.

6. Ag BrO_3-இன் கரைதிறன் பெருக்கம் $5·77 \times 10^{-5}$. இதன் கரைதிறனை மோல்கள்/லிட்டர்-லும், கிராம்கள்/லிட்டர்-லும் கண்டுபிடி. (வினைத்திறன் குணகங்களை கணக்கிலெடுத்துக்கொள்)

விடை. $8·1 \times 10^{-3}$M; 1·91 கி/லிட்டர்

7. அபூரித Ag BrO_3 கரைசலை அதே வெப்ப நிலையில் மேலும் அதே உப்பை சேர்க்காமல் எப்படி பூரிதகரைசலாகவும் மிகத்தெவிட்டிய கரைசலாகவும் மாற்றலாம்?

8. கரைசலுடன் பொது அயனியை சேர்ப்பதால் சுமாராக கரையும் மின்பகுளியின் கரைதிறன் எப்படி மாறுகிறது?

9. தூய்மையான நீரிலும் 0·01 M NaCl கரைசலிலும் AgCl இன் கரைதிறன்களிடையே உள்ள விகிதத்தை கணக்கிடு.

விடை. சுமாராக 800 : 1

10. வினைத்திறன் குணகங்களை கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டு கணக்கு 9-ஐ தீர்க்க.

விடை. சுமாராக 690 : 1

11. உப்பு விளைவு என்றால் என்ன? மிகு அளவு மின்பகுளி கொள்கையால் இது எப்படி விளக்கப்படுகிறது?

12. 0·1 M KCl கரைசல் Ca C_2O_4-இன் கரைதிறனை எவ்வாறு மாற்றுகிறது?

விடை. இது 2·17 : 1 என்ற விகிதத்தில் அதிகரிக்கிறது.

13. தூய நீரிலும் 0·01M $(NH_4)_2C_2O_4$ கரைசலிலும் CaC_2O_4 இன் கரைதிறன்களிடையேயுள்ள விகிதத்தை கணக்கிடு. அ) சுருக்கப்பட்ட சமன்பாட்டை SP-க்கு பயன்படுத்து. ஆ) சரியான சமன்பாட்டை பயன்படுத்து.

விடை: அ) சுமார் 200 : 1; ஆ) சுமார் 150 : 1.

14. அ) வீழ்படிவு தோன்றுதல் ஆ) வீழ்படிவு கரைதல் ஆகியவற்றிற்கான நிபந்தனைகளை கரைதிறன் பெருக்க விதியைக் கொண்டு கூறு.

15. 0·05 N $Pb(NO_3)_2$ கரைசலுடன் சம கன அளவு அ) 0·05 N HCl-ஐ ஆ) 0·5 N HCl-ஐ சேர்க்கும்போது $PbCl_2$ வீழ்படிவடையுமா என்று கணக்கிட்டு கண்டுபிடி.

விடை: அ) இல்லை ஆ) ஆம்.

16. சம கன அளவில் 0·001 N $SrCl$-ஐயும் K_2SO_4-ஐயும் கலந்தால் $SrSO_4$ வீழ்படிவடையுமா என்று கணக்கிட்டினால் கண்டுபிடி.

விடை : இல்லை.

17. $CaSO_4$-இன் கரைதிறன் 2 கி/லிட்டர். ஒரு லிட்டரில் 0·0248 கி $(NH_4)_2C_2O_4$-ஐ கரைசலுடன் சம கன அளவு பூரித கால்சியம் சல்பேட்டு கரைசலை சேர்த்தால் $[Ca^{++}]\cdot[C_2O_4^{--}]$ அயனிப் பெருக்கம் எவ்வளவு இருக்கும் என்று கணக்கிடு. CaC_2O_4 வீழ்படிவடையுமா என்று கண்டுபிடி.

விடை : $7\cdot5\times10^{-7}$, வீழ்படிவு தோன்றுகிறது.

18. H_2S கரைந்த நீர்க்கரைசலில் S^{--} அயனி செறிவு $1\cdot2\times10^{-5}$கி* அயனி/லிட்டர் உள்ளது. இம் மதிப்பிலிருந்தும் லெட் குளோரைடு, லெட் சல்பைடு ஆகியவற்றின் கரைதிறன் பெருக்கங்களிலிருந்தும் H_2S-ஐ பூரித $PbCl_2$ கரைசல் மூலம் செலுத்தும்போது PbS வீழ்படிவடையுமா என்று கணக்கிடு.

விடை : PbS வீழ்படிவடைகிறது.

19. லெட் நைட்ரேட் $Pb(NO_3)_2$ கரைசலை (அ) சமான அளவு H_2SO_4-டன் (ஆ) வீழ்படிவடைதலின் முடிவில் 0·01M செறிவை கொடுக்கும் வகையில் கணக்கிடப்பட்ட மிகையான H_2SO_4-டன் சேர்த்தால் 100மி.லி. கரைசலில் எஞ்சியுள்ள Pb^{++}-இன் எடையை (கிராம்களில்) கணக்கிடு.

விடை : அ) $3\cdot1\times10^{-3}$ கி; ஆ) $4\cdot6\times10^{-5}$ கி.

20. வீழ்படிவடைதல் வினைகளில் வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைப் பொருள்களை ஏன் மிகையாகப் பயன்படுத்த வேண்டும்? ஏன் மிகவும் அதிகமாகப் பயன்படுத்தக்கூடாது?

21. வீழ்படிவடைதலின் முழுமைத்தன்மை வீழ்படிவடையச்செய்யும் வினைப்பொருளின் பிரிகை வீதத்தால் எப்படி மாறுகிறது என்று உதாரணங்களால் விளக்கு. வீழ்படிவடைதல் எப்படி தடுக்கப்படுகிறது?

22. தொகுதி II எதிர் அயனிகள் வீழ்படிவடைதலின் முழுமைத் தன்மையில் $(NH_4)_2CO_3$-இன் நீராற் பகுப்பு ஏற்படுத்தும் விளைவுகளை விளக்கமாக விவரி. நீராற்பகுப்பின் விளைவை எவ்வாறு குறைப்பது?

23. $AgNO_3$ கரைசல் Cl^-, I^- அயனிகள் கொண்ட கரைசலுடன் சேர்க்கப்படுகிறது. இந்த இரண்டு அயனிகளின் செறிவுகளும் 0·01கி. அயனி/லிட்டர். AgCl அல்லது AgI-இல் எது முதலில் வீழ்படிவடையும்? எந்த செறிவு விகிதத்தில் இரண்டு உப்புக்களும் ஒருங்கே வீழ்படிவடையும்?

விடை : AgI ; $[Cl^-] : [I^-] \approx 1,000,000$

24. $(NH_4)_2C_2O_4$ கரைசல் 1 கி. அயனி Ba^{++}, 0·01 கி. அயனி Ca^{++}/லிட்டர் கொண்டுள்ள கரைசலுடன் சேர்க்கப்படுகிறது. முதலில் எந்த

---

* இந்த அயனிகள் செறிவுகளை கணக்கிடும் முறை பகுதி 39-இல் விவரிக்கப்பட்டுள்ளது.

எதிர் அயனி வீழ்படிவடைகிறது? அடுத்த எதிர் அயனி வீழ்படிவடையத் தொடங்கும்போது இது எத்தனை சதவீதம் வீழ்படிவடைந்திருக்கும்?

விடை : Ba^{++} ; 38%

25. Ba^{++}, Ca^{++} அயனிகளின் செறிவுகள் ஒத்துள்ள கரைசலுக்கு சம நார்மாலிட்டி கொண்ட சம கனவுள்ள Na_2SO_4, $(NH_4)_2C_2O_4$ கரைசல்களின் கலவையை சேர்த்தால் எச்சேர்மங்கள் வீழ்படிவடைகின்றன?

26 $BaCrO_4$-ஐ Na_2CO_3 கரைசலுடன் சேர்த்து $BaCO_3$-ஆக மாற்றும் வினைக்கான நிபந்தனைகளைக் கூறு. சமநிலையில் CO_3^{--}, CrO_4^{--} அயனிகளின் செறிவுகள் எவ்விகிதத்திலுள்ளன?

27. வீழ்படிவைக் கரைக்க என்ன செய்ய வேண்டும்? பின்வரும் நீரில் சுமாராகக் கரையும் பொருள்களை எவ்வாறு கரைப்பது?
$Al(OH)_3$, H_2WO_4, FeS, $BaCrO_4$

28. வீழ்படிவுகளை கரைப்பதற்குக் காரணமாகவுள்ள/அயனிகளை பிணைக்கவைக்கும் செயல்முறைகளும் சான்றுகளும் தருக.

தொகுதி II எதிர் அயனிகளுக்கான பகுப்பாய்வு வினைகளின் செய்முறை

32. தொகுதி II எதிர் அயனிகளின் பொதுவான சிறப்பியல்புகள்

பகுப்பாய்வு தொகுதி II-இல் Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++} எதிர் அயனிகள் அடங்குகின்றன. தொகுதி I எதிர் அயனிகளுக்கு மாறாக இவைகள் பல நேர் அயனிகளுடன் சுமாராகக் கரையும் உப்புகளை கொடுக்கின்றன. சான்றாக தொகுதி II-இன் உலோகங்களுடைய சல்பேட்டுகள், பாஸ்பேட்டுகள், ஆக்சலேட்டுகள், கார்பனேட்டுகள் சுமாராக கரைபவை. எவ்வுப்புக்களாக தொகுதி II அயனிகளை தொகுதி I அயனிகளிலிருந்து பிரிக்க வேண்டும்? இக்கேள்விக்கான விடையை பலவாறு ஆராய்ந்து நிர்ணயிக்க வேண்டியுள்ளது. முதற்கண் இந்த உப்புகள் போதுமான அளவு குறைவான கரைதிறன் பெற்றிருக்க வேண்டும். அதாவது அவைகளின் கரைதிறன் பெருக்கம் மிகக் குறைவாக இருக்க வேண்டும். உதாரணமாக தொகுதி II எதிர் அயனிகளை நீர்க்கரைசலில் சல்பேட்டுகளாக வீழ்படிவடையச் செய்ய இயலாது, ஏனென்றால் இதில் ஒன்றினுடைய கரைதிறன் பெருக்கம் ($CaSO_4$) அதிகமாயுள்ளது.* ($5{\cdot}6\times10^{-5}$) சல்பேட்டுகள் வீரியமிக்க அமிலத்தின்

---

* எத்தில் ஆல்கஹாலைச் சேர்த்து $CaSO_4$-இன் கரைதிறனை மிகவும் குறைக்க இயலும் என்பது கவனிக்கத்தக்கது; பகுப்பாய்வில் சில வேளைகளில் இக்கருத்தை பயன்படுத்த வேண்டியுள்ளது.

உப்புகளாயிருப்பதால் அமிலங்களில் கரைவதில்லை. எனவே, தொகுதி I-லிருந்து பிரித்து வீழ்படிவடையச் செய்தபின் கரைப்பது எளிதல்ல. எனவே, இது மற்றொரு குறைபாடாகும்.

தொகுதி II எதிர் அயனிகளைப் பாஸ்பேட்டுகளாக அல்லது ஆக்சலேட்டுகளாகப் பிரிப்பதும் உசந்ததல்ல. ஏனென்றால் அடுத்து வரும் பகுப்பாய்வில் கரைசலிலுள்ள PO_4^{---}. $C_2O_4^{--}$ அயனிகள் சிக்கலை உண்டாக்கிவிடும்.

தொகுதி II எதிர் அயனிகளை தொகுதி I-லிருந்து பிரிக்க தகுந்த செய்முறை கார்பனேட்டுகளாக—$CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ மாற்றுவதாகும். இவ்வுப்புகளின் கரைதிறன் மிகக்குறைவாக (10^{-9} அளவு) இருப்பதால் தொகுதி II-இன் எதிர் அயனிகளைக் கிட்டத்தட்ட முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்யலாம். மேலும் இவ்வீழ்படிவுகளை மிக எளிதில் கரைத்துவிடலாம். இக்கரைசலைக் கொண்டு மேற்பட்ட பகுப்பாய்வை நிகழ்த்தலாம். கார்பனேட்டுகள் வீரியம் குறைந்த அமிலங்களின் உப்புகளாயிருப்பதால் சல்பேட்டுகளுக்கு மாறாக தொகுதி II-இன் கார்பனேட்டுகள் எளிதில் அமிலங்களில் கரைகின்றன. மிகையாகவுள்ள வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைப் பொருள் கரைசலை அமிலத்தோடு வினைப்படுத்தினால் நீங்கி விடுகிறது. ஏனென்றால் அப்போது தோன்றும் கார்போனிக் அமிலம் சிதைந்து CO_2-யும், H_2O-யும் கொடுக்கிறது.

தொகுதி II எதிர்அயனிகளை தொகுதி I-லிருந்து பிரிக்க பயன்படும் மிக மிக்கியமான பண்பு $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ ஆகியவைகளின் கரையாத இயல்பாகும் இதிலிருந்து புலப்படுகிறது.

தொகுதி II-இன்* எதிர் அயனிகளுடைய சல்பைடுகள் தொகுதி I-இன் சல்பைடுகளைப்போல் நீரில் கரைபவை; இது தொகுதி II-ஐ தொகுதிகள் III, IV, V ஆகியவற்றிலிருந்து பிரித்துக் காட்டுகின்றன.

---

* CaS மிகக் குறைவாக கரைகிறது. இதன் பூரிதக் கரைசல் ஒரு லிட்டரில் அறை வெப்ப நிலையில் 2 கிராம் உப்பு உள்ளது. இருப்பினும் தொகுதி II சல்பைடுகள் எல்லாவற்றையும் போல் இது கிட்டத்தட்ட முழுமையாக நீர்க்கரைசலில் நீராற்பகுப்படைகின்றன. இதன் விளைவாக ஹைட்ரோ சல்பைடும் ஹைட்ராக்சைடும் உண்டாகின்றன.

$$2\,CaS + 2\,H_2O \rightleftharpoons Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2$$

ஆகையால் நீர்க்கரைசலில் தொகுதி II, I-இன் மற்ற எல்லா சல்பைடுகளைப் போல் Ca^{++}-ம் S^{--} அயனிகளால் வீழ்படிவடைவதில்லை.

கரைசலின் $[Me^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$ அயனிப்பெருக்கம் $MeCO_3$-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்திற்கு மேம்பட்டால் தொகுதி II கார்பனேட்டுகள் வீழ்படிவடைகின்றன. தொகுதி II-ன் தொகுதி வினைப் பொருளாக $(NH_4)_2CO_3$ அம்மோனியம் கார்பனேட்டைத்தான் பயன்படுத்தமுடியும். ஏனென்றால் Na_2CO_3-ஐ அல்லது K_2CO_3-ஐ பயன்படுத்தினால் Na^+ அல்லது K^+ அயனிகள் உட்புகுத்தப்படும். ஆகையால் வீழ்படிவை நீக்கியபின் கிடைக்கும் கரைசல் Na^+, K^+ அயனிகளுக்கு விடையளிக்கும். அம்மோனியம் அயனி உட்புகுவதால் தவறு ஏதும் நிகழாது. ஏனென்றால் தொகுதி II வினைப் பொருளைச் சேர்க்குமுன்பு மூலக்கரைசலைக் கொண்டு அம்மோனியத்தைக் கண்டறியலாம்.

தொகு II-இன் உலோகங்கள் எல்லாம் தனிம வரிசை அட்டவணையில் இரண்டாம் தொகுதியில் உள்ளன; இவைகள் நீள் வரிசையின் முதல் பாதியில் உள்ளன. இவைகள் கார மண் உலோகங்கள் (alkaline earth metals) எனப்படும்; இவைகள் நீரை அறை வெப்ப நிலையில் சிதைக்கின்றன.

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

இவைகளின் வேதி வினைத்திறன் Ca-லிருந்து Ba-க்கு அதிகரிக்கிறது. இவைகளின் உப்புகளுடைய கரைதிறன், ஹைட்ராக்சைடுகளின் காரப் பண்பு போன்ற பல பண்புகளும் இதே திசையில் மாறுதலடைகின்றன. இவைகளின் காரப் பண்புகள் முனைப்பாக இருப்பதால் தொகுதி II உலோகங்களும் வீரியமிக்க அமிலங்களும் சேர்ந்து உண்டாகும் உப்புக்கள் குறிப்பிடத்தக்க அளவு நீராற்பகுப்பு அடைவதில்லை, இவைகளின் கரைசல்கள் கிட்டத்தட்ட நடுநிலையுள்ள $(PH \approx 6)$.

தொகுதி I எதிர் அயனிகள் போன்று Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++} அயனிகள் கடைசி சுற்றுப்பாதையில் 8 எலக்ட்ரான்கள்கொண்ட முழுமையான எலக்ட்ரான் அமைப்பைக் கொண்டுள்ளன. நீர்க் கரைசல்களில் இந்த அயனிகள் நிறமற்றதாயுள்ளன.

33. தொகுதி வினைப்பொருளின் வினை

மற்ற தொகுதிகளைப் பிரிப்பதுபோல் தொகுதி II-இன் எதிர் அயனிகளை தொகுதி வினைப்பொருள் $(NH_4)_2CO_3$-ஆல் தொகுதி I-இன் எதிர் அயனிகளிலிருந்து தகுந்த சூழ்நிலையில் முழுமையாகப் பிரிக்கவேண்டும். தொகுதி II எதிர் அயனிகளை வீரியம் குறைந்த

அமிலத்தின் சுமாராகக் கரையும் உப்புக்களான கார்பனேட்டு களாக வீழ்படிவடையச் செய்வதற்கான மிக முக்கியமான நிபந்தனை கரைசலின் தகுந்த pH.

இங்கு மிகையான $(NH_4)_2$ CO_3 பயன்படுவதால் pH கணிச மான அளவிற்கு முன்னரே நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. இது கரைசலில் கிட்டத்தட்ட முழுமையாக நீராற்பகுப்பு அடைகிறது.

$$(NH_4)_2\,CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4\,HCO_3 + NH_4OH$$

$$NH_4^+ + CO_3^{--} + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCO_3^-$$

எனவே அம்மோனியம் கார்ப்பனேட்டு கரைசல் சமான அளவு NH_4OH, அம்மோனியம் பைகார்பனேட்டை NH_4HCO_3 கொண்ட கலவை, அதாவது $pH \approx 9.2$ கொண்ட அம்மோனியம் தாங்கல் கலவை. இந்த pH-இல் தொகுதி II–இன் மூன்று கார்பனேட்டுகளும் கிட்டத்தட்ட முழுமையாக வீழ்படிவடை கின்றன. ஆனால் K^+, Na^+, NH_4^+ ஆகியவற்றின் கார்ப னேட்டுகள் கரையக்கூடியவை; ஆகையால் கரைசலிலுள்ளன.

கார மக்னீசியம் கார்பனேட்டும் $(MgOH)_2CO_3$ மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடும் $Mg(OH)_2$ சுமாராகக் கரையக்கூடியவைகளா யிருந்தபோதிலும் அவைகள் $pH \approx 9.2$ உள்ளபோது வீழ்படி வடைவதில்லை. $Mg(OH)_2$-இன் வீழ்படிவடைதல் $pH > 9{\cdot}3$ உள்ள போது தொடங்குகிறது. $pH = 11.3$ உள்ளபோது முடிவடை கிறது. $(MgOH)_2$ CO_3 வீழ்படிவடைவதற்கும் இதே நிபந்தனைகள்தான் தேவைப்படுகின்றன.

தொகுதி II, I எதிர்அயனிகளை முழுமையாகப் பிரிக்க வீழ்படி வடைதலை $pH \approx 9.2$.இல் நிகழ்த்தவேண்டும். $pH < 9.2$ இருந் தால் தொகுதி II எதிர் அயனிகளின் வீழ்படிவடைதல் முழுமை யாக இருக்காது. $pH > 9.3$ இருந்தால் Mg^{++} அரைகுறையாக வீழ்படிவடைகிறது. மிகையான $(NH_4)_2$ CO_3 இருப்பதால் Mg^{++} வீழ்படிவடைவதற்குக் குறிப்பிட்ட pH தேவைப்படுகிறது என்று நமக்கு எண்ணத் தோன்றும். கரைசலில் தாங்கல் திறன் போதுமான அளவு இருந்தால்தான் இது உண்மையாகும். அதாவது கரைசல் தொடர்ந்து நிலையான pH-ஐ கொண் டிருந்தால்.

இங்கு கரைசலின் தாங்கல் திறனை கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளவேண்டும் என்பது பின்வரும் காரணங்களால் காட்டப் படுகின்றன. அம்மோனியம் கார்பனேட்டுக் கரைசல் NH_4OH-ம் NH_4HCO_3-ம் சமான அளவில் கலந்த கலவையாகும். ஆகையால் தொகுதி II எதிர் அயனிகள் அம்மோனியம் கார்பனேட்டால் வீழ்படிவடைவதைப் பின்வரும் சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$MeCl_2 + NH_4HCO_3 + NH_4OH = \downarrow MeCO_3 + 2NH_4Cl + H_2O$$

அல்லது அயனிச் சமன்பாடு

$$Me^{++} + HCO_3^- + NH_4OH = \downarrow MeCO_3 + NH_4^+ + H_2O$$

இவ்வினையின்போது NH_4^+OH கழிவடைகிறது, NH_4^+ அயனிகளின் செறிவு கரைசலில் அதிகரிக்கிறது என்பதை இச் சமன்பாடு காட்டுகிறது. அம்மோனியம் கார்பனேட்டு எந்த அமிலத்தோடு வினைப்பட்டாலும் முன்பு கண்டதுபோல் NH_4^+ அயனிகளின் செறிவு அதிகரிப்பும், அம்மோனியா கழிவடைவதும் எதிர்பார்க்கப்படும் ஒன்றுதான்.

$$2H^+ + HCO_3^- + NH_4OH = \uparrow CO_2 + 2H_2O + NH^+_4$$

அம்மோனியம் தாங்கல் கலவையின் pH-ஐ பின்வரும் வாய்பாடு கொடுக்கிறது.

$$pH = 14 - P^k NH_4OH + \log \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$
$$= 9.25 + \log \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} \quad (1)$$

NH_4OH பயன்படும்போது NH_4^+ அயனிகள் கரைசலில் அதிகரிக்கின்றன, அவைகளின் செறிவுகள் குறைகிறது, ஒன்றைவிடக் குறைவாகிவிடுகிறது. எனவே கரைசலில் pH 9.25 க்குக் குறைவாக மாறிவிடும். இந்த pH குறைவு கணிசமான அளவு இல்லாவிட்டால், அதாவது தாங்கல் திறன் போதுமான அளவு இல்லாவிட்டால் தொகுதி II எதிர் அயனிகள் முழுமையாக வீழ்படிவடைவதில்லை. இருப்பினும் தாங்கல் கலவையின் தாங்கல் திறன் அவைகளின் கூறுகளின் செறிவு அதிகரிக்கும்போது அதிகமாகிறது என்பது பகுதி 16-இல் காட்டப் பட்டுள்ளது. சான்றாக 0.1N * தாங்கல் கலவையின் தாங்கல்

* அட்டவணை 8, பார்க்க.

திறனைவிட 1N தாங்கல் கலவையின் (அம்மோனியம் தாங்கல் கலவை) திறன் அதிகமாயுள்ளது. ஆனால் 0.01 கலவையின் திறன் 0.1 கலவையின் திறனைவிட குறைவாயுள்ளது. NH_4OH, NH_4^+ அயனிகள் ஆகியவற்றின் செறிவுகளை மிக அதிகமாக மாற்றியபோதிலும் 1N தாங்கல் கலவையின் pHஅதிகமாக மாறுவதில்லை, ஆனால் 0.1 அல்லது 0.01N தாங்கல் கலவைகளின் ph அதிகமாக மாறுகிறது.

எனவே தேவைப்படும் pH உள்ள தாங்கல் கலவையை (உதாரணமாக அம்மோனியம் கார்பனேட்டு கரைசல்) சேர்த்தால் மட்டும் போதாது; அதன் தாங்கல் திறன் போதுமான அளவு உள்ளதா என்று உறுதிசெய்து கொள்ளவேண்டும். நடைமுறையில் தொகுதி II எதிர் அயனிகளை அம்மோனியம் கார்பனேட்டால் வீழ்படிவடையச் செய்யுமுன்பு கரைசலுடன் அம்மோனியாவையும் (அல்லது கார வினையுள்ளதற்கு) சிறிதளவு NH_4Cl-ஐயும் அம்மோனியா மணம் வெளிப்படும் வரை சேர்க்க வேண்டும். அம்மோனியா தனி அமிலங்களை நடுநிலைப்படுத்தி விடுகிறது. ஆனால் Mg^{++} வீழ்படிவடையும் அளவிற்குக் கரைசல் காரத்தன்மை உடையதாயுள்ளது. NH_4Cl-ஐ சேர்ப்பதால் pH தேவையான அளவிற்கு ∽ 9 (இதை நிறங்காட்டித் தாளினால் உறுதிப்படுத்தவேண்டும்) குறைக்கப்படுகிறது. அதே வேளையில் NH_4OH குறைப்பு NH_4^+ அயனிகளின் அதிகரிப்பு ஆகியவற்றால் pH-இல் கணிசமான அளவு மாற்றம் ஏற்படாத வகையில் அம்மோனியா, அம்மோனியம் குளோரைடு ஆகியவற்றைச் சேர்த்து கரைசலின் தாங்கல் திறனை உயர்த்தவேண்டும்.

தொகுதி II எதிர் அயனிகளை முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்யும் தன்மையை மாற்றும் மற்றொரு நிபந்தனை கரைசலின் வெப்பநிலையாகும். இதற்குக் காரணம் திண்ம அம்மோனியம் சிதைவடைவது ஆகும். இது சிதைவுற்று நீரையும் அம்மோனியம் கார்பமேட்டை(கார்பமிக் அமிலத்தின் NH_2COOH உப்பு)-யும் கொடுக்கிறது. இதற்கான சமன்பாடு

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons NH_2COONH_4 + H_2O$$

ஆகையால் வாணிபத்தில் வழக்கமாகப் பயன்படும் அம்மோனியம் கார்பனேட் கார்பமேட்டைக் கொண்டுள்ளது. இது கரைசலிலுள்ள CO_3^{--}-இன் செறிவை கணிசமாகக் குறைக்கிறது. கரைசலை சுமார் 80°-க்கு சூடுபடுத்தி தொகுதி II எதிர் அயனிகளை வீழ்படி

வடையச் செய்தால் இவ்விளைவை எளிதில் நீக்கிவிடலாம். அதிக வெப்ப நிலையில் மேற்காணும் சமநிலை இடது பக்கம் நகர்த்தப்படுகிறது. அதாவது அம்மோனியம் கார்பமேட் கார்பனேட்டாக மாறுகிறது. சூடுபடுத்துவது மற்றொரு வகையிலும் பயனுள்ளது. தூள்போன்ற கார்பனேட் வீழ்படிவு படிக நிலையை அடைகிறது, இவ்வீழ்படிவை எளிதில் வடிகட்டிவிடலாம், மேலும் புற அயனிகள் பரப்புக் கவர்ச்சி அடைவதில்லை.

தொகுதி II எதிர் அயனிகளை அம்மோனியா அம்மோனியம் குளோரைடு முன்னிலையில் (pH = 9.2-இல்) தொகுதி வினைப் பொருளால் வீழ்படிவடையச் செய்யவேண்டும். அப்போது கரைசலின் வெப்பநிலை 80° இருக்கவேண்டும். $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$-கள் வீழ்படிவடைகின்றன. தொகுதி I எதிர் அயனிகளும் அம்மோனியம் உப்புகளும் கரைசலிலிருக்கின்றன.

தொகுதி வினைப்பொருளின் வினையை சோதனை மூலம் ஆராய்க.

1. அம்மோனியம் கார்பனேட்டை $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ கரைசல்களுக்கு சேர்த்து உண்டாகும் வீழ்படிவுகளை ஆராய்க. எல்லா வீழ்படிவுகளும் வெண்மையாயுள்ளன. நிகழும் வினை (கால்சியம் உப்புக்களுடன்)

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = \downarrow CaCO_3 + 2NH_4Cl$$

அயனிச் சமன்பாடு

$$Ca^{++} + CO_3^{--} = \downarrow CaCO_3$$

2. அதே கரைசல்களுக்கு K_2CO_3 அல்லது Na_2CO_3 கரைசலைச் சேர். நிகழும் வினைகளுக்கான சமன்பாடுகளை எழுது.

3. இரண்டு சோதனைகளிலும் கிடைத்த வீழ்படிவுகளை HCl, HNO_3 அல்லது CH_3COOH-டன் சேர். நிகழும் வினைக்கான சமன்பாடு ($CaCO_3$-க்கு)

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

அல்லது

$$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{++} + H_2O + CO_2\uparrow$$

$CaCO_3$-ம் மற்ற கார்பனேட்டுகளும் அமிலங்களில் கரைவதற்கான காரணம் குறைவான பிரிகைவீதம் கொண்ட கார்போனிக் அமிலம் (H_2CO_3) உண்டாவதுதான். இது உண்டானவுடன் சிதைந்து CO_2-ம் H_2O-ம் கொடுக்கிறது.

4. மிகையான NH_4Cl-இல் $CaCO_3$ கணிசமான அளவு கரைகிறது என்பதை உறுதிசெய். $CaCl_2$ கரைசல் 1-2 சொட்டுகளுடன் சம அளவு $(NH_4)_2$ CO_3 கரைசலைச் சேர். இதைத் தொடர்ந்து மிகையான NH_4Cl-ஐ சேர். $CaCO_3$ வீழ்படிவு கரைகிறது.*

34. பிரிக்கும் வினைகளின் துறை நுணுக்கங்கள்

தொகுதி II எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்வதில் முதன் முறையாக தொகுதி பிரிக்கும் செய்முறையை சந்திக்கிறோம். முன்பே கூறியதுபோல் பகுப்பாய்வில் இச்செயல்முறை (தனிப்பட்ட அயனிகளைப் பிரிப்பதுபோல்) மிகுந்த முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளது. எனவே இதற்கான துறை நுணுக்கங்களை முழுமையாக ஆராயவேண்டும்.

முதலில் எந்த பிரிக்கும் செயல்முறையிலும் போதுமான அளவு வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைப்பொருளை—இங்கு $(NH_4)_2$ CO_3-ஐ எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும், இல்லையெனில் வீழ்படிவடைதல் முழுமையாக இருக்காது. இச் செயல்முறையின் நோக்கம் நிறைவேருது.

முழுமையான வீழ்படிவடைதலுக்கு எவ்வளவு வினைப் பொருள் தேவைப்படுகிறது என்பதை ஒரு சிறு சோதனை மூலம் எளிதில் கண்டுபிடிக்கலாம்.

இச் சோதனையைச் செய்ய கரைசலுடன் குறிப்பிட்ட அளவு வினைப்பொருளைச் சேர். வடிகட்டி கிடைக்கும் வடிநீரை எடுத்துக் கொள். ஒன்றிரண்டு மி.லி. வடிநீருடன் அதே வினைப்பொருளை, $(NH_4)_2CO_3$ சிறிதளவு சேர். பிரித்தல் முழுமையாயிருந்தால் வீழ்படிவு உண்டாகாது. கரைசல் தெளிவாயிருக்கும். மாருக

---

* தொகுதி II கார்பனேட்டுகள் NH_4Cl-இல் கரைகின்றன, ஏனென்றல் அம்மோனியம் குளோரைடு நீராற்பகுப்பின் காரணமாக அமிலப்பண்பு பெற்றுள்ளது. இந்த கார்பனேட்டுகள் அமிலங்களில் கரைகின்றன என்று முன்பே காட்டப்பட்டுள்ளது.

வீழ்படிவு உண்டானல் (கலங்கலாயிருந்தால்) போதுமான அளவு வினைப்பொருள் எடுத்துக்கொள்ளப்படவில்லை என்று பொருள். அப்படியிருந்தால் கரைசல் முழுவதற்கும் மேலும் வினைப் பொருளைச் சேர்த்து விழ்படிவடைதல் முழுமையானதா என்பதற்கு மீண்டும் சோதனை செய். வீழ்படிவு உண்டாகாதவரை இச் சோதனையைத் தொடர்ந்து செய். சிலதறுவாய்களில் முழுமையான வீழ்படிவடைதலுக்கான சிறப்பு சோதனைகள் தேவையற்றதாக இருக்கும். ஏனென்றல் மிகையான வினைப்பொருள் உள்ளதை கரைசலின் நிறமும், அதன் வினையும், மற்ற அறிகுறிகளும் வீழ்படி வடைதல் முழுமையானது என்பதைக் காட்டிவிடுகின்றன. சான்ருக Ba^{++}-ஐ $BaCrO_4$-ஆக பிரிப்பதில் (பகுதி 38-7) வினைப் பொருளின் (K_2CrO_4) காரணமாக கரைசல் ஆரஞ்சு மஞ்சளாவ தைக்கொண்டு வீழ்படிவடைதல் முழுமையானது என்றறியலாம்.

ஹைட்ராக்சைடுகளை வீழ்படிவடையச் செய்ய உப்புடன் காரத்தைச் சேர்க்கவேண்டும். சான்ருக

$$FeCl_3 + 3KOH = \downarrow Fe(OH)_3 + 3KCl$$

கரைசல் காரத்தன்மை உள்ளதாக மாறிஞல் மிகையான KOH உள்ளதென்று பொருள்; வீழ்படிவடைதல் முழுமை யடைந்தது என்று முடிவு செய்யலாம்.

பொதுவாக எந்த பிரித்தலிலும் பிரித்தல் முழுமையாக நடைபெற்றதா என்று ஏதாவதொரு முறையில் உறுதிசெய்ய வேண்டும். அப்போதுதான் பகுப்பாய்வின் முடிவுகள் சரியாக இருக்கும்.

பிரித்தல் வினைகளில் வீழ்படிவடைதலுக்கான நிபந்தனைகளும் மிகுந்த முக்கியத்துவம் வாய்ந்துள்ளன. வீழ்படிவை வடிகட்டி நீக்கவேண்டும். ஆனல் சில வினைகளில் உண்டாகும் வீழ்படிவுகள் மிகவும் நுண்மையாக (fine) உள்ளன. எனவே அவைகள் வடி தாளிலுள்ள துவாரங்களின் மூலம் புகுந்து வடிநீருடன் கலந்து அதை கலங்கலாக்கிவிடுகின்றன. சில வேளைகளில் இந்த கலங்கலை நீக்க முடியாது போய்விடுகிறது. அதே வடிதாளின் மூலம் திரும்பத் திரும்ப வடிகட்டிஞலும் கலங்கலை நீக்கமுடியாது. வடிநீர் தெளிவாக இருந்தாலும் நுண்படிக வீழ்படிவுகளை வடி கட்டுவது மிகவும் மெதுவாக நடைபெறுகிறது. ஏனென்றல் வடிதாளின் துவாரங்களை இத்துகள்கள் அடைத்து விடுகின்றன.

எனவே பிரிக்கும் வினைகளில் வீழ்படிவுகளின் துகள்கள் போதுமான அளவு பெரிதாக இருக்கவேண்டும் என்பது புலப் படுகிறது. வலிவு குறைந்த மிகத்தெவிட்டிய கரைசலிலிருந்து இத்தகைய வீழ்படிவைப் பெறலாம். இது பகுதி 3-இல் குறிப்பிடப் பட்டுள்ளது. இத்தகைய சூழ்நிலையில் படிக கருக்கள் குறைவா யிருக்கும். எனவே பெரிய படிகங்கள் தோன்றுகின்றன. வீழ்படி வடைய வேண்டிய சேர்மத்தால் கரைசல் இலேசான மிகத் தெவிட்டிய நிலையை அடைய பின்வரும் நிபந்தனைகள் பூர்த்தி செய்யப்படுதல் வேண்டும்.

(அ) நீர்த்த கரைசலுடன் வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைப் பொருளின் நீர்த்த கரைசலைச் சேர்த்து வீழ்படிவைப் பெற வேண்டும்.

(ஆ) வினைப்பொருளை 'மெதுவாகச் சேர்க்கவேண்டும்—சொட்டு சொட்டாக அல்லது மெல்லிய நீர்த்தாரையாக—அதே சமயத்தில் கரைசலை கண்ணாடித் தண்டினால் தொடர்ந்து கலக்க வேண்டும்.

(இ) கரைசலை சூடுபடுத்தி அல்லது தகுந்த வினைப்பொருளை சேர்த்து ($BaSO_4$ • வீழ்படிவடையச் செய்வதில் HCl சேர்க்க வேண்டும்) தோன்றும் சேர்மத்தின் கரைதிறனை அதிகரிக்க வேண்டும். பின்னர் மிகையான வினைப்பொருளைச் சேர்த்தோ அல்லது மற்ற வழிகளிலோ இதன் கரைதிறனைக் குறைக்க வேண்டும்; இல்லையென்றால் வீழ்படிவடைதல் முழுமையாக இராது.

சிலவேளைகளில் வீழ்படிவடைதல் முழுமையடைவதற்கு முன்பு சிறிது நேரம் ஆகிறது. படிக வீழ்படிவுகளை வடிகட்டு முன்பு சிறிது நேரம் வைத்திருக்கவேண்டும். வைத்திருப்பதால் வீழ்படிவின் துகள்கள் பெரிதாகின்றன. இது ஒரு நன்மையாகும்.

சிறு படிகங்கள் பெரிய படிகங்களைவிட எளிதில் கரைகின்றன என்று ஆராய்ச்சி காட்டுகிறது. ஆகையால் சிறு படிகங்கள் சீராகக் கரைகின்றன. பெரிய படிகங்கள் பெரிதாகின்றன. இச் செயல் முறைகளுடன் படிகமாகும் பொருளின் விரவுதல் (diffusion) தொடர்பு கொண்டுள்ளது. அதிக வெப்பநிலையில் விரவுதல் வேகம் அதிகமாயுள்ளது. அப்போது மூலக்கூறுகளின் வேகம் அதிகமாயுள்ளது. குறைந்த வெப்பநிலையைவிட அதிக வெப்ப நிலையில் சிறிய படிகங்கள் மறைவதால் பெரிய படிகங்கள் வளர்வதன் வேகம் அதிகமாயுள்ளது. எனவே வீழ்படிவை வெது

வெதுப்பான இடத்தில் வைத்திருப்பது நல்லது; உதாரணமாக வீழ்படிவு உள்ள முகவையை நீர்த்தொட்டி மீது வைத்திருக்கலாம்.

சில தறுவாய்களில் மேற்கண்ட எல்லா நிபந்தனைகளும் முக்கியமானவையல்ல, சிலவற்றை சில வேளைகளில் ஒதுக்கி விடலாம். தொகுதி II எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்ய $(NH_4)_2CO_3$-ஐ சொட்டு சொட்டாக சேர்ப்பதைவிட ஒரே தடவையாக உடனே ஊற்றிவிடலாம். இப்படிச் செய்யலாம், ஏனென்றால் வீழ்படிவடைதலுக்குப் பின் அம்மோனியம் கார்பமேட்டை நீக்க வீழ்படிவை சிறிது நேரம் சூடு செய்ய வேண்டியுள்ளது. இதன் காரணமாக வீழ்படிவு பெரிய படிகங்களாகிறது, அது உண்டானபோது எவ்வளவு நுண்மையாக இருந்த போதிலும் பரவாயில்லை. மாறாக வடிதாளின் மூலம் எளிதில் புகுந்து சென்றுவிடும் வீழ்படிவுகளான $BaSO_4$ அல்லது BaC_2O_4-ஐ கொதிக்கும் கரைசலில் வீழ்படிவடையச் செய்யவேண்டும், வினைப்பொருளை சொட்டு சொட்டாகச் சேர்க்கவேண்டும்.

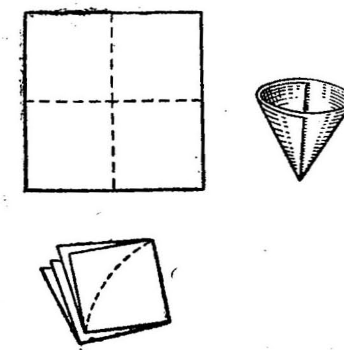
தூள் போன்ற வீழ்படிவாக இருந்தால் அவைகள் கூழ் உண்டாக்கும் நாட்டம் பெற்றுள்ளன. இக்கூழ் வடிதாளின் மூலம் செல்லக்கூடியது என்பதை மனதில் கொள்ளவேண்டும். இதைத் தடுக்க திரிதல் மின்பகுளி (coagulating electrolyte) ஒன்று கரைசலில் இருக்கவேண்டும். (பகுதி 41-இல் முழுவதும் விளக்கப்பட்டுள்ளது). சூடான கரைசலில் வீழ்படிவடைதலை நிகழ்த்தவேண்டும்.

வீழ்படிவடைதல் முழுமையாக இருந்தால் வீழ்படிவை படிய வைத்து அடுத்தாற்போல் வடிகட்டவேண்டும். இச்செயல் முறையை விரைவில் செய்ய பின்வருமாறு நிகழ்த்தவேண்டும்.

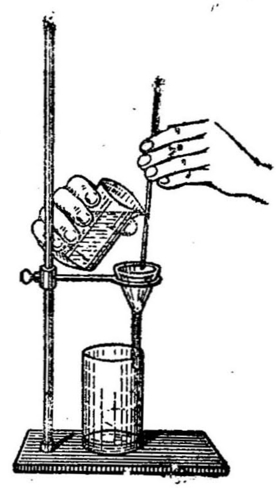
முதலில் தகுந்த அளவுள்ள வடிதாளைப் புனலில் பொருத்து.

பயன்படுத்த வேண்டிய வடிதாளின் அளவு அங்கு வடிகட்டப்படும் வீழ்படிவின் அளவைப் பொருத்துள்ளது. வடிகட்டப்படும் திரவத்தைப் பொருத்தல்ல. பெரிய வடிதாள் தகுந்ததல்ல, இதை மீண்டும் கழுவி பரப்புக்கவர்ச்சி அடைந்த பொருளை நீக்கவேண்டியிருக்கும். எனவே பெரிய வடிதாளாயிருந்தால் கழுவுவதற்கு அதிக நேரமாகும். மாறாக மிகச்சிறிய வடிதாளையும் பயன்படுத்தக்கூடாது, ஏனென்றால் வீழ்படிவை நன்கு கழுவ இயலாது (கீழே பார்). எச்சூழ்நிலையிலும் வடிதாளின் கனஅளவில் பாதிக்குமேல் வீழ்படிவு இருக்கக்கூடாது.

வடிகட்டுவதற்குப் பயன்படும் வடிதாள் சதுரமான காகிதத் துண்டிலிருந்து வெட்டப்பட்டதாகும். வடிதாளை தயாரிக்க

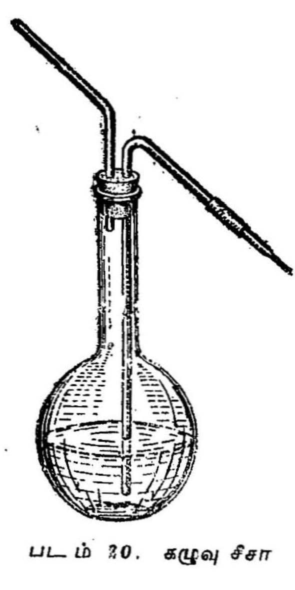


படம் 18. வடிதாளை தயாரித்தல்



படம் 19. வடிகட்டுதல்

காகிதத்துண்டை இரண்டாக மடி. மறுபடியும் முதல் மடிப்பிற்கு செங்கோணத்தில் மற்றொரு தடவை மடி. இப்போது முதலில் எடுத்துக்கொண்ட தாளில் கால் பங்கு அளவில் மடிக்கப்பட்ட தாள் இருக்கும். இதை வில் நெடுக கொண்டு வெட்டி வட்டக் கோணப் பகுதியைப் பெறலாம். இதில் ஒரு மடிப்பை மற்ற மூன்று மடிப்புகளிலிருந்து பிரித்து கிடைக்கும் கூம்பு வடிவதாளை புனலில் பொருத்து. இந்தக் காகிதக் கூம்பு புனலின் பரப்பு முழுவதும் நன்கு பொருந்த வேண்டும். பொருந்தவில்லையானால் காகித மடிப்புகளை நகர்த்தி கூம்பின் அடிப்பாகத்தைப் பெரியதாக்கி அல்லது சிறியதாக்கி நன்கு பொருத்த வேண்டும். கூம்பு சரியாகப் பொருந்தினால் புனலினுள் வைத்து ஈரமாக்கி புனலின் கண்ணாடிப் பரப்பில் நன்கு பதியுமாறு சுத்தமான விரலினால்



படம் 20. கழுவு சீசா

அழுத்து. புனலுக்கும் காகிதத்திற்கும் இடையில் காற்றுக்குமிழிகள் இருக்கக்கூடாது. இப்படிச் செய்தால் புனலின் தண்டு முழுவதும் வடிநீரால் நிரப்பப்படுகிறது. இது புனலிலுள்ள திரவத்தை அதன் எடையை கீழ்நோக்கி இழுக்கிறது. மாருக வடிதாள் நன்கு பொருந்தவில்லையென்ருல் புனலின் தண்டுக்குச் செல்லும் காற்றுக் குமிழி வடிநீர் கீழிறங்கும் வேகத்தைக் குறைக்கிறது.

சிதறலை தடுக்க முகவையின் முனையைத் தொட்டுக் கொண்டு கீழ்நோக்கியுள்ள கண்ணுடித்தண்டின் மூலம் திரவத்தை ஊற்று, (படம் 19). இதே காரணத்திற்காக புனல் தண்டின் சரிவானமுனை முகவையின் பக்கத்தைத் தொட்டுக்கொண்டிருக்கும்படி வைத்து வடிநீரை சேகரிக்க வேண்டும். வடிகட்டுதல் துரிதமாக நடைபெற முதலில் தெளிவான திரவத்தை வடிதாளுக்கு ஊற்ற வேண்டும், கடைசியில்தான் வீழ்படிவை மாற்றவேண்டும்.

வடிகட்டலுக்குப்பின் வடிதாளில் உள்ள வீழ்படிவை கழுவ வேண்டும். ஏனென்ருல் எக்கரைசலில் வீழ்படிவு நிகழ்ந்ததோ அக்கரைசலும் வீழ்படிவுடன் இருக்கும். இக்கரைசல் மற்ற எதிர் அயனிகளையும் கொண்டிருக்கும். எனவே இதை வீழ்படிவிலிருந்து நீக்கிவிடவேண்டும். இல்லையென்ருல் பிரித்தல் முழுமையானதாகாது. மேலும் இக்கரைசல் மிகையான வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைப்பொருளைக் கொண்டிருக்கும். பரப்புக்கவர்ச்சியால் சேர்ந்த மாசுகளை நீக்குவதும் கழுவுவதன் மற்ருெரு நோக்கமாகும்.

வழக்கமாக வாலைவடிநீரினுல் வீழ்படிவைக் கழுவுகிருேம். வெப்பநிலை அதிகரித்தால் திரவத்தின் பாகுத்தன்மை (viscosity) குறைகிறது. எனவே சூடான திரவம் துரிதமாக வடிகட்டப்படுகிறது. ஆகையால் பொதுவாக சூடான திரவம் (வேறுமாதிரி சொல்லப்பட்டாலன்றி) வடிகட்டுதலுக்கு பயன்படுகிறது. சான்ருக 20° வெப்பநிலையுள்ள நீரைப்போல் இரண்டு மடங்கு அதிகமான வேகத்துடன் 100° வெப்பநிலையுள்ள நீர் வடிகட்டப்படுகிறகு. 0° வெப்பநிலையிலுள்ள நீரைப்போல் நான்கு மடங்கு வேகத்துடன் 100° வெப்பநிலையிலுள்ள நீர் வடிகட்டப்படுகிறது. சிலவேளைகளில் தூய்மையான நீரை பயன்படுத்தினுல் கூழ் உண்டாகி வடிதாளின் மூலம் கீழிறங்கிவிடுகிறது (விவரங்களுக்கு பகுதி 41-ஐ பார்க்க). அத்தறுவாய்களில் தூயநீரினுல் வீழ்படிவை கழுவக்கூடாது. மின்பகுளிக் கரைசலால் கழுவவேண்டும். வழக்கமாக அம்மோனியம் உப்புக் கரைசலால் கழுவவேண்டும், ஏனென்ருல் மேற்பட்ட பகுப்பாய்வில் அம்மோனியம் அயனி குறுக்கிடுவதில்லை.

படம் 20-இல் காட்டப்பட்டுள்ள கழுவு சீசாவில் வழக்கமாக கழுவும் திரவம் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. கழுவு சீசாவின் குட்டையான குழாயின் மூலம் காற்றை வாயினுல் ஊதி நீண்ட குழாயின் கூரானமுனை மூலம் மெல்லிய நீர்த்தாரை வேகமாக வெளிப்படுகிறது. இதை வடிதாளிலுள்ள வீழ்படிவின் மீது செலுத்தவேண்டும்.

வடிதாளை கழுவும் திரவத்தால் மீண்டும் நிரப்பும் முன்பு முதலில் சேர்த்த திரவம் முழுவதும் வடிந்துவிட்டிருக்க வேண்டும். வடிதாளில் எஞ்சியுள்ள மாசுகள் வேகமாகக் குறைவதால் கழுவுதல் வேகம் கணிசமான அளவு அதிகரிக்கிறது. *

படிக வீழ்படிவுகளாயிருந்தால் வடிதாளை நான்கு அல்லது ஐந்து தடவை கழுவும் திரவத்தினுல் நிரப்பினுல் போதும். தூள்போன்ற வீழ்படிவுகளை நீண்டநேரம் கழுவவேண்டியுள்ளது, ஏனென்ருல் கரைசலிலுள்ள கரைந்த பொருள்கள் அதிகமாக பரப்புக்கவர்ச்சி அடைகின்றன.

வீழ்படிவுகளை மிகவும் அதிகமாகக் கழுவவேண்டிய அவசிய மில்லை. சான்ருக இங்கு தொகுதி I-இன் எதிர் அயனிகள் தொகுதி II எதிர் அயனிகளை கண்டறிவதில் குறுக்கிடுவதில்லை. வடிதாளை ஒன்றிரண்டு தடவை கழுவினுல் போதுமானது. மற்ற தறுவாய்களில் அடுத்தாற்போல் வரும் வினைகளில் குறுக்கிடும் அயனிகள் வடிநீரில் இல்லாதவரை கழுவுதலை தொடர வேண்டும். வடிநீரை தூய்மையான சோதனைக்குழாயில் அடிக்கடி எடுத்துக்கொண்டு தகுந்த வினைப்பொருளுடன் வினைப்படுத்தி நீக்கவேண்டிய அயனி உள்ளதா என்றறிய வேண்டும். எனவே

---

* இது பின்வரும் எண்மான எடுத்துக்காட்டால் விளக்கலாம். ஒவ்வொரு தடதையும் 10 மி.லி. நீரை வடிதாளின் மீது ஊற்றவேண்டும். 9 மி.லி வடிந்தபிறகு 1 மி.லி.வீழ்படிவுடனும் வடிதாளின் துவாரங்களிலும் தங்கிவிடும். நீக்கவேண்டிய மாசுகள் தொடக்கத்தில் 0.1 கி. இருந்தால் அப்போது .

	நீங்கியது	எஞ்சியுள்ளது
முதல் கழுவுதலுக்குப் பின்	0·09 கி	0·01-கி
இரண்டாவது கழுவுதலுக்குப் பின்	0·009 கி.	0·001கி
மூன்ருவது கழுவுதலுக்குப் பின்	0.0009கி	0·0001கி
நான்காவது கழுவுதலுக்குப் பின்	0.00009கி	0·00001கி

இம்முறையில் கழுவுவதன் நன்மைகள் தெளிவான விஷயமே.

இதற்குமாருக திரவத்தில் பாதி வடிந்தபின் மறுபடியும் வடிதாளை நிரப்பினுல் இவ்விகிதம் 1/10க்குப் பதில் ½-ஆக அதிகரிக்கிறது. கழுவுதலுக்கு நீண்ட நேரம் ஆகிறது.

வீழ்படிவை கழுவுதலை ஒதுக்கிவிட இயலாது. வடிகட்டுவதை விரைவில் முடிக்க கழுவாமல் விட்டுவிடக் கூடாது. ஆனால் உண்மையில் பகுப்பாய்வு தாமதமாகிறது. ஏனென்றால் புற அயனிகளை வீழ்படிவிலிருந்து முழுவதும் நீக்காமல் விட்டுவிடுவதால் பல சோதனைகள் தெளிவற்ற குழப்பமான முடிவுகளை தருகின்றன. இவ்விதம் பகுப்பாய்வு தவறாகி விடுவதால் மீண்டும் செய்யவேண்டியுள்ளது.

எனவே வீழ்படிவை கழுவி கிடைக்கும் வடிநீரை ஒருதனி கலத்தில் சேகரித்து கடைசியில்தான் விலக்கவேண்டும்.

கழுவப்பட்ட வீழ்படிவை தகுந்த வினைப்பொருளில் கரைக்க வேண்டும். இது எளிதில் கரைந்தால் வடிதாளிலிருந்து வீழ்படிவை நீக்காமல் கரைக்கப்படுகிறது. இல்லையென்றால் வடிதாளிலிருந்து வீழ்படிவை கண்ணாடித்தண்டால் அல்லது துடுப்பினால் (spatula) வீழ்படிவை முதலில் நீக்கிவிடவேண்டும். முடிவில் கழுவு சீசாவிலிருந்து நீர்த்தாரையை வீழ்படிவுமீது செலுத்தி கழுவி கரைக்க வேண்டிய பாத்திரத்தில் சேகரித்துக்கொள்ளவேண்டும்.

35. Ba^{++} எதிர் அயனியின் வினைகள்

1, **பொட்டாசியம் டைகுரோமேட்**, $K_2Cr_2O_7$, மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக $BaCrO_4$-ஐ Ba^{++}-டன் கொடுக்கிறது. எதிர்பார்ப்பது போல் $BaCr_2O_7$-ஐ கொடுப்பதில்லை. பொட்டாசியம் டைகுரோமேட் கரைசலில் $Cr_2O_7^{--}$ அயனிகள் மட்டுமல்லாது $Cr_2O_4^{--}$ அயனிகளும் உள்ளதுதான் இதற்குக்காரணம். $Cr_2O_7^{--}$அயனிகள் நீருடன் வினைப்படுவதால் CrO_4^{--} அயனிகள் உண்டாகின்றன.

$$Cr_2O_7^{--} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{--} + 2H^+$$

$BaCr_2O_7$-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்தை அடையுமுன்பு $BaCrO_4$-இன் கரைதிறன் மேற்படும் அளவிற்கு CrO_4^{--} அயனியின் செறிவு அதிகமாயுள்ளது. எனவே $BaCrO_4$ வீழ்படிவடைகிறது.

$$2CrO_4^{--} + 2Ba = \downarrow 2BaCrO_4$$

இந்த இரண்டு சமன்பாடுகளையும் கூட்டி ($2CrO_4^{--}$-ஐ நீக்கி) வினையின் மொத்த சமன்பாட்டை எழுதலாம்.

$$Cr_2O_7^{--} + 2Ba^{++} + H_2O \rightleftharpoons 2BaCrO_4 + 2H^+$$

இச்சமன்பாட்டை மூலக்கூறு அளவு முறையில் எழுதினால்

$$K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O \rightleftharpoons 2BaCrO_4 + 2KCl + 2HCl$$

$BaCrO_4$ வீழ்படிவு வீரியமிக்க அமிலங்களில் கரைகின்றன. ஆனால் அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைவதில்லை (சோதித்துப்பார்). வீரியமிக்க அமிலம் (HCl) உண்டாவதனால் இவ்வினை முழுமையாக நடைபெறுவதில்லை. இருப்பினும் இவ்வினை முழுமையாக நடைபெற, Ba^{++} முழுவதையும் வீழ்படிவடையச்செய்ய $K_2Cr_2O_7$-டன் CH_3COONa-ஐயும் சேர்க்கவேண்டும். அப்போது வீரியமிக்க அமிலம் (HCl) அசிட்டிக் அமிலத்தால் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது (பகுதி 30). அசிட்டிக் அமிலத்தில் $BaCrO_4$ கரைவதில்லை.

$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$$

மிகையான சோடியம் அசிட்டேட் எடுத்துக்கொண்டால் அதில் ஒரு பகுதி வினைப்படாமல் எஞ்சியிருக்கும். அதாவது அசிட்டேட் தாங்கல் கலவை தோன்றும். வினையினால் H^+ அயனிகள் தோன்றினாலும் pH நிலையாக உள்ளது. pH மாறாமல் 5 உள்ளது. $BaCrO_4$ வீழ்படிவடைய இந்த நிலையான pH தேவை.

Sr^{++},Ca^{++} அயனிகள் $K_2Cr_2O_7$-ஆல் வீழ்படிவடைவதில்லை, ஆகையால் Ba^{++}ஐ கண்டறிவதில் அவைகள் குறுக்கிடுவதில்லை. இவ்வினையால் Ba^{++} கண்டறிவதுமட்டுமல்லாமல் Sr^{++}, Ca^{++}லிருந்து பிரிக்கவும் பயன்படுகிறது.

பேரியம் உப்புக்களின் கரைசல்களுடன் பொட்டாசியம் குரோமேட்டைச் சேர்த்தாலும் $BaCrO_4$ வீழ்படிவடைகிறது. இருப்பினும் Sr^{++}-டனும் K_2CrO_4 மஞ்சள் நிற வீழ்படிவை கொடுக்கிறது. ஆனால் இது அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைவதால் $BaCrO_4$-னின்று மாறுபட்டுள்ளது. ஆகையால் $SrCrO_4$ உண்டாவதைத் தடுக்க இவ்வினையை அசிட்டிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் நிகழ்த்தவேண்டும். அசிட்டிக் அமிலத்தின் H^+ அயனிகள் CrO_4^{--} அயனிகளுடன் சேர்ந்து $HCrO_4^-$ நேர்அயனிகளைக் கொடுக்கின்றன. CrO_4^{--} அயனிகளின் செறிவைக் குறைக்கின்றன. எனவே அயனிப் பெருக்கம் $[Sr^{++}] . [CrO_4^{--}]$ $SrCrO_4$-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்தை எட்டுவதில்லை, $SrCrO_4$-ம் வீழ்படிவடைவதில்லை. மாறாக குறைவாகக் கரையும் பேரியம் குரோமேட்டின் கரைதிறன் பெருக்கம் அசிட்டிக் அமிலத்தின் முன்னிலையிலேயே

மேலோங்கி விடுகிறது, எனவே அசிட்டிக் அமிலத்தால் வீழ்படி வடைதல் தடுக்கப்படுவதில்லை.

2. சல்பூரிக் அமிலமும் கரையும் சல்பேட்டுகளும் (SO_4^{--} **அயனிகள்**) Ba^{++}-டன் $BaSO_4$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன.

$$Ba^{++} + SO_4^{--} = \downarrow BaSO_4$$

$BaSO_4$ வீரியங் குறைந்த அமிலத்தின் சுமாரான கரைதிறனுள்ள உப்பாக இருப்பதால் அமிலங்களில் கரையாமல் உள்ளது (இதை சோதித்துப் பார்). $BaSO_4$-ஐ கரைக்க முதலில் இதை $BaCO_3$-ஆக மாற்று; பின்னர் $BaCO_3$-ஐ ஒரு அமிலத்தில் கரை.

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons BaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$BaCO_3 + 2\,CH_3COOH = (CH_3COO)_2Ba + H_2O + CO_2\uparrow$$

இதை நடைமுறையில் நிகழ்த்த $BaSO_4$-ஐ பூரித சோடியம் கார்பனேட்டு கரைசலுடன் பகுதி 38-3 பார்) சூடு செய் (ஈரச் சோதனை).

இருப்பினும் $BaSO_4$, $BaCO_3$-ஐ விட குறைவாக கரைவதால் இவ்வினை மீளும் தன்மை உடையதாயிருக்கிறது (பகுதி 29). வீழ்படிவை திரும்பத் திரும்ப Na_2CO_3 கரைசலுடன் வினைப் படுத்தித்தான் இவ்வினையை முழுமையாக நிகழ்த்தமுடியும். வீழ்படிவிலிருந்து திரவத்தை வடித்து நீக்கிவிட்டு (வினையில் உண்டான சல்பேட்டு அயனிகளை SO_4^{--} கொண்ட கரைசலை) வீழ்படிவுடன் மீண்டும் புதிதாக Na_2CO_3 கரைசலை சேர்க்க வேண்டும். இதை சில தடவைகள் திரும்பத் திரும்ப செய்ய வேண்டும்.

பேரியம் சல்பேட்டுடன் 5-6 மடங்கு Na_2CO_3, K_2CO_3 கலவையை சேர்த்து ஒரு மூசையில் எடுத்துக்கொண்டு உருக்கி (உலர் முறை) கார்பனேட்டாக மாற்றலாம். கார்பனேட்டுகளின் கலவை தனி கார்பனேட்டுகளைவிட குறைவான வெப்பநிலையில் உருகுகிறது. மூசையிலுள்ள பொருள் உருகிய பிறகு குளிரவை. இதை நீருடன் சேர்த்து ஒரு தொட்டியில் வைத்து வீழ்படிவு தூளாகும் வரை சூடு செய். வினையின்போது உண்டான Na_2SO_4-ம் K_2SO_4-ம் நீரில் கரைகின்றன; $BaCO_3$ கரையாமல்

உள்ளது. கரையாததை கரைசலிலிருந்து பிரித்தெடுத்து நன்ருகக் கழுவி* அமிலத்தில் கரைக்கவேண்டும்.

3. அம்மோனியம் ஆக்சலேட் $(NH_4)_2C_2O_4$, ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் அம்மோனியம் உப்பு Ba^{++}-டன் வெண்ணிற வீழ்படிவாக BaC_2O_4-ஐ கொடுக்கிறது. ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் உள்ளமைப்பு வாய்பாடு COOH

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

$$Ba^{++} + C_2O_4^{--} = \downarrow BaC_2O_4$$

இவ்வீழ்படிவு HCl HNO_3 ஆகியவற்றிலும், CH_3COOH-டன் கொதிக்கவைக்கும்போது கரைந்துவிடுகிறது.

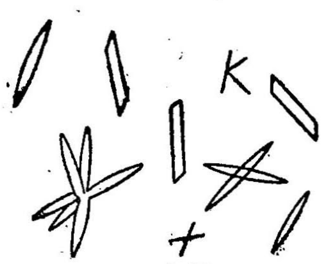
4. டைசோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட், Na_2HPO_4, Ba^{++}-டன் வெண்ணிற வீழ்படிவாக HCl, HNO_3, CH_3 COOH-களில் கரையக்கூடிய $BaHPO_4$-ஐ கொடுக்கிறது.

$$Ba^{++} + HPO_4^{-} = \downarrow BaHPO_4$$

எரிகாரங்கள் அல்லது அம்மோனியா முன்னிலையில் இவ் வினையை நிகழ்த்தினல் HPO_4^{-} அயனிகள் PO_4^{---}-ஆக மாறி நடுநிலை உப்பு வீழ்படிவடைகிறது.

$$HPO_4^{--} + OH^{-} = PO_4^{---} + H_2O$$

$$3Ba^{++} + 2PO_4^{---} = \downarrow Ba_3(PO_4)_2$$



படம் 21.
Ba (SiF_6)-இன் படிகங்கள்

இவ்வீழ்படிவும் $BaHPO_4$ போல் அமிலங்களுடன் வினைப் படுகிறது.

5 நுண்படிக ஆய்வு முறை : ஒரு கண்ணுடித் தட்டில் இலேசான அமிலத்தன்மையுள்ள பேரியம் உப்புக் கரைசலை ஒரு சொட்டு எடுத்துக் கொண்டு சிறிது சூடுசெய். கண்ணுடித் தண்டின் முனையால் $(NH_4)_2[SiF_6]$ அம்மோனியம் ஃபுளுவோசிலிகேட்** படிகம் ஒன்றை உடனே

---

* இல்லையென்ருல் வீழ்படிவை கரைக்கும்போது சில Ba^{++} அயனிகள் கழுவுதலால் நீக்கப்படாத SO_4^{--} அயனிகளுடன் சேர்ந்து மீண்டும் வீழ்படிவைக் கொடுக்கின்றன.

** ∴புளுவோசிலிசிக் அமிலத்தின் உப்பு, $H_2[SiF_6]$.

சேர். அப்போது $Ba[SiF_6]$ படிகங்கள் தோன்றுகின்றன. இவைகள் ஊசி அல்லது லென்ஸ் வடிவத்தில் கொத்துக் கொத்தாக உள்ளன. (படம் 21) 0.1 μg அளவு Ba^{++} வரை இம்முறையால் கண்டறியலாம். இச்சோதனையின் விளாவுதல் எல்லை 1 : 10,000.

Ba^{++}-ஐ கண்டறிவதில் Sr^{++}, Ca^{++} அயனிகள் குறுக்கிடுவதில்லை. ஆனால் மிகுந்த அளவில் இருக்கக்கூடாது. தனி HCl அல்லது HNO_3 இருக்கக்கூடாது-

6. சுடர் சோதனை : $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ போன்ற எளிதில் ஆவியாகும் பேரியம் உப்புக்கள் நிறமற்ற சுடருக்கு மஞ்சளோடிய பச்சை நிறத்தைக் கொடுக்கின்றன.

36. Sr^{++} எதிர் அயனியின் வினைகள்

1. சல்பூரிக் அமிலமும் கரையும் சல்பேட்டுகளும் Sr^{++} அயனிகளுடன் அமிலங்களில் கரையாத (ஏன்) $SrSO_4$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன. $BaSO_4$-ஐ கரைத்த முறையிலேயே இதையும் கரைக்கலாம். $SrSO_4$-ஐ விட $SrCO_3$,-இன் கரைதிறன் குறைவாயிருப்பதால் சல்பேட்டை கார்பனேட்டாக மாற்றுவது மிகவும் எளிது, $BaSO_4$-ஐ மாற்றுவதைவிட இது எளிது (பகுதி 29).

2. ஜிப்சம் நீர் $CaSO_4 \cdot 2H_2O$-இன் பூரிதக் கரைசல் (நீர்க் கரைசல்) Sr^{++} அயனியுடன் $SrSO_4$-ஐ வீழ்படிவாக (அல்லது கலங்கலாக) கொடுக்கிறது.

ஜிப்சம் நீரில் குறைவாக இலேசாக கரைந்த போதிலும் இதன் கரைதிறன் பெருக்கம் ($6{\cdot}1 \times 10^{-5}$) கணிசமான அளவு $SrSO_4$-இன் (2.8×10^{-7}) கரை திறன் பெருக்கத்தைவிட அதிகமாயுள்ளது. பூரித $CaSO_4$ கரைசலிலுள்ள SO_4^{--} அயனிச் செறிவே $SrSO_4$-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட மேலோங்குவதற்கு போதுமானதாயுள்ளது. இருப்பினும் SO_4^{--} செறிவு மிகக் குறைவாக உள்ளதால் வினையின் காரணமாக அதிகமான வீழபடிவு உண்டாவதில்லை. $SrSO_4$ வழக்கமாக தாமதித்து உண்டாவதால் (மிகத் தெவிட்டிய கரைசல் உண்டாவதால்) இலேசான கலங்கல்தான் ஏற்படும். கரைசலை சூடுபடுத்தினால் கலங்கல் விரைவில் தோன்றுகிறது. $BaSO_4$-இன் கரைதிறன் பெருக்கம் (1.1×10^{-10}) $SrSO_4$-னுடையதை விட குறைவாக

இருப்பதால் பேரியம் உப்புக்களும் ஜிப்சம் நீருடன் $BaSO_4$ கொடுக்கின்றன, கலங்கல் தோன்றுகிறது. ஆனால் இங்கு கலங்கல் உடனே தோன்றுகிறது.* ஆகையால் Ba^{++}-ஐ நீக்கிய பிறகு Sr^{++}-க்கு மட்டுந்தான் $CaSO_4$ பயன்படுத்தி சோதனை செய்யலாம்.

3. டைசோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட், $Na_2\ HPO_4$, Sr^{++}-டன் வெண்மையான வீழ்படிவாக ஸ்டிரான்ஷியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட்டை கொடுக்கிறது. இது அமிலங்களில் கரையக் கூடியது (அசிட்டிக் அமிலம் உட்பட).

$$Sr^{++} + HPO_4^{--} = \downarrow SrHPO_4$$

4. அம்மோனியம் ஆக்சலேட், $(NH_4)_2C_2O_4$, Sr^{++}டன் வெண்ணிற வீழ்படிவை கொடுக்கிறது.

$$Sr^{++} + C_2O_4^{--} = \downarrow SrC_2O_4$$

5. Sr^{++}, Ba^{++} ஆகியவற்றைச் சோடியம் ரோடிசொனேட் $Na_2C_6O_6$ சொட்டு சோதனையால் கண்டறிதல்,** வடிதாளில் நடுநிலை ஸ்டிரான்ஷியம் உப்புக் கரைசல் ஒரு சொட்டை வைத்து அத்துடன் ஒரு சொட்டு சோடியம் ரோடிசொனேட் நீர்க் கரைசலை சேர். தாளில் ஸ்டிரான்ஷியம் ரோடிசொனேட் வீழ்படிவு SrC_6O_6 உண்டாவதால் செம்பழுப்பு நிறபொட்டு உண்டாகிறது. ஒரு சொட்டு நீர்த்த HCl-இல் நனைத்தால் வீழ்படிவு கரைகிறது, பொட்டும் மறைகிறது.

Ba^{++} அயனியும் அதேபோல் செம்பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக BaC_6O_6-ஐ ரோடிசொனேட்டுடன் கொடுக்கிறது. ஆனால் இதை ஸ்டிரான்ஷியம் ரோடிசொனேட்டிலிருந்து எளிதில் பிரித்தறியலாம். ஏனென்றால் HCl இதை ரோஜா சிவப்புநிற அமில பேரியம் ரோடிசொனேட்டாக மாற்றிவிடுகிறது.

தொகுதி II, I-இன் மற்ற எல்லா எதிர் அயனிகளின் முன்னிலையில் (மற்ற எந்த தொகுதியின் எதிர் அயனிகள் இருக்கக்

---

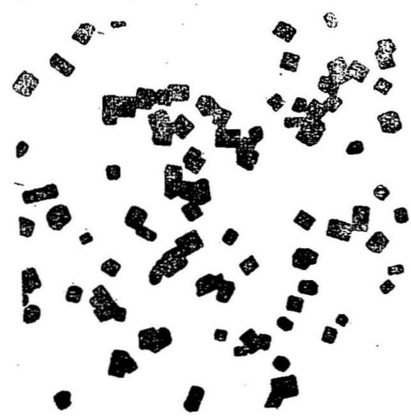
* $SrSO_4$, $BaSO_4$ வீழ்படிவுகள் உண்டாவதன் வீதம் இவைகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களை மட்டும் பொருத்தில்லாமல் Sr^{++}, Ba^{++} ஆகியவற்றின் செறிவுகளையும் சார்ந்துள்ளது.

** இதன் உள்ளமைப்பு வாய்பாடு

```
NaO—C—CO—CO
    ‖      |
NaO—C—CO—CO
```

கூடாது) Sr^{++}, Ba^{++} ஆகியவற்றை கண்டறிய இது தகுந்த சோதனையாகும்.

சோதிக்கவேண்டிய நடுநிலைக் கரைசலை ஒரு துண்டு காகிதத்தில் ஒரு சொட்டு ரோடிசொனேட் கரைசலைச் சேர். அதன் அருகில் ஒரு சொட்டு ரோடிசொனேட் கரைசலை வைத்து நிறங்களை ஒப்பிடு. இரண்டும் ஒத்திருந்தால் Ba^{++}, Sr^{++} இரண்டும் இல்லையென்று பொருள். செம்பழுப்பு நிற பொட்டு தோன்றினால் 0.5 N HCl ஒருசொட்டை (செறிவு மிகுந்ததல்ல)* சேர்த்து ஈரமாக்கு. பொட்டின் நிறம் நீங்கினால் Ba^{++} இல்லை, Sr^{++} உள்ளது என்று பொருள். பொட்டு சிவப்பு நிறம் அடைந்தால் (சரியாகச் சொன்னால் ஊதா நிறம்) Ba^{++} உள்ளது. அத்தறுவாயில் Sr^{++}-க்கு பின்வருமாறு சோதனை செய். ஒரு துண்டுக் காகிதத்தை K_2CrO_4-இல் நனை, தாளின் நடுவில் ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலை வை. அப்போது Ba^{++} ரோடிசொனேட்டுடன் வினைப் படாத $BaCrO_4$-ஐ கொடுக்கிறது. வீழ்படிவடைதல் முழுமை யானது என்பதை உறுதி செய்ய மீண்டும் K_2CrO_4-இல் நனை. பின்னர் ஒரு சொட்டு ரோடிசொனேட்டை அத்துடன் சேர். Sr^{++} இருந்தால், பொட்டு செம்பழும்பு நிறமும் இல்லை யென்றால், ஆரஞ்சு நிறமும் தோன்றுகின்றன (ஒரு சொட்டு வினைப்பொருளை தாளின் மீது வைத்தால் உண்டாகும் கட்டுப்படுத்தும் பொட்டின் நிறம்).



படம் 22. $K_2Sr[Cu(NO_2)_6]$-இன் படிகங்கள்

6. நுண்படிக ஆய்வு சோதனை: கண்ணாடித்தட்டில் ஒரு சொட்டு ஸ்டிரான்ஷியம் உப்புக் கரைசலை எடுத்துக் கொண்டு ஆவியாக்கு. உலர்ந்த திண்மத்தை ஒரு சொட்டு 2% $Cu(NO_3)_2$ கரைசலில் கரைத்து மீண்டும் ஆவியாக்கு. குளிர்ந்தபோது இரண்டு

---

* Ba^{++}-இன் அளவு குறைவாயிருந்தால் செறிவு மிகுந்த அல்லது அதிக அளவு HCl-ஐ சேர்க்கும்போது பொட்டின் நிறம் மறைகிறது. எனவே Ba^{++}-ஐ தவற விட்டுவிட வேண்டியிருக்கும் என்பதை உணர வேண்டும். ஐயம் ஏற்பட்டால் Ba^{++}-க்கு K_2CrO_4-டன் தனியாக ஒரு சோதனை செய்வது நல்லது.

சொட்டு 0.05N அசிட்டிக் அமிலத்தையும் ஒரு சில KNO_2 படிகங்களையும் தெளிவான கரைசலுடன் சேர். சில நிமிடங்கள் கழித்து (இலேசாகச் சூடு செய்தால் விரைவில்) மும்மை நைட்ரைட்டின் $K_2Sr[Cu(NO_2)_6]$ சிறிய நீல—பச்சை கன சதுர படிகங்கள் தோன்றுகின்றன (படம் 22). விளாவுதல் எல்லை 1:10,000. வேறுபட்ட வடிவமுள்ள படிகங்கள் (பச்சை நிறம்) Ba^{++}. Ca^{++}-க்கு கிடைக்கின்றன,

7. சுடர் சோதனை. எளிதில் ஆவியாகும் ஸ்டிரான்ஷியம் உப்புக்கள் நிறமற்ற சுடருக்கு தனிச்சிறப்புடைய ஆழ்ந்த சிவப்பு நிறத்தை கொடுக்கின்றன.

37. கால்சியம் எதிர் அயனியின் வினைகள்

1. அம்மோனியம் ஆக்சலேட், $(NH_4)_2C_2O_4$, Ca^{++}-டன் CaC_2O_4-ஐ வெண்மையான வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. இது கனிம அமிலங்களில் கரைகிறது. ஆனால் அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைவதில்லை.

$$Ca^{++} + C_2O_4^{--} = \downarrow CaC_2O_4$$

Ca^{++}-இன் முக்கியமான பண்பறி பகுப்பாய்வு சோதனையான இவ்வினையில் Ba^{++}, Sr^{++} அயனிகள் குறுக்கிடுகின்றன. முன்பே காட்டியது போல் Ba^{++}, Sr^{++} அயனிகளும் Ca^{++}-ஐ போலவே $(NH_4)_2$ C_2O_4-டன் வீழ்படிவை கொடுக்கின்றன. கால்சியம் ஆக்சலேட் வீரியமிக்க அமிலங்களில் கரைகிறது, ஆனால் அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைவதில்லை. இதற்கு பின்வரும் காரணத்தை கூறலாம்.

பகுதி 28-இல் காட்டியதுபோல் வீழ்படிவு கரையவேண்டுமானல், அது கொடுக்கும் ஒருவகை அயனிகள் கரைப்பதற்கு பயன்படும் வினைப்பொருள் கொடுக்கும், மற்றொரு வகை அயனிகளுடன் சேர்ந்து குறைவான பிரிகை வீதம் உள்ள ஒரு சேர்மத்தை கொடுக்கவேண்டும். இத்தறுவாயில் அத்தகைய தன்மையுள்ள ஒரே சேர்மம் (oxalic acid) ஆக்சாலிக் அமிலம் $H_2C_2O_4$ ஆகும். அது பின்வரும் சமன்பாட்டின்படி தோன்றுகிறது.

$$CaC_2O_4 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2C_2O_4$$

வினையினல் தோன்றும் மற்றொரு வினைபொருள் $CaCl_2$ முழுவதும் பிரிகையடைந்த உப்பு இருப்பினும், ஆக்சாலிக் அமிலம் அவ்வளவு

வீரியம் குறைந்தது அல்ல. சான்ருக 0.1N கரைசலில் இது 30% பிரிகையடைந்துள்ளது. இப்படியிருந்தும் CaC_2O_4 வீரியமிக்க அமிலங்களில் கரைகிறதென்ருல், அதற்குக் காரணம் இந்த அமிலங்களில் மிகுதியாக உள்ள H^+ அயனிகள்தான். இவைகள் $H_2C_2O_4$-இன் பிரிகை வீதத்தை வெகுவாக குறைக்கின்றன. HCl போன்ற வீரியம் மிகுந்த அமிலங்களின் முன்னிலையில் $H_2C_2O_4$-இன் பிரிகை மிகக் குறைவாயுள்ளது. குறைவாக பிரிகையடையும் சேர்மம் ஒருவினையில் உண்டாளுல் வீழ்படிவு கரையவேண்டும். அசிட்டிக் அமிலம் ஆக்சாலிக் அமிலத்தைவிட வீரியம் குறைந்ததா யிருப்பதால் ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் பிரிகை வீதத்தை போது மான அவை குறைக்காது. $BaCrO_4$, $KHC_4H_4O_6$ போன்ற சுமாரான கரைதிறனுள்ள உப்புக்கள் HCl, CH_3COOH ஆகியவற் றுடன் வினைப்படுவதில் உள்ள வேறுபாடுகளை இதே முறையில் விளக்கலாம்.

நீரில் சுமாராகக் கரையும் ஒரு உப்பை கரைக்கவேண்டு மாளுல், வினையின் காரணமாக தோன்றும் அமிலத்தைவிட, வீரியம் மிகுந்த அமிலத்தை அத்துடன் வினைப்படுத்த வேண்டும்.

கரையும் சல்பேட்டுகள் (SO_4^{--} அயனிகள்) செறிவு மிகுந்த கால்சியம் உப்புக்களின் கரைசல்களுடன் வெண்ணிற வீழ்படிவை கொடுக்கின்றன.

$$Ca^{++} + SO_4^{--} = \downarrow CaSO_4$$

இவ் வீழ்படிவு அம்மோனியம் சல்பேட்டில் கரைந்து அணைவு உப்பை கொடுக்கிறது. Ba^{++}, Sr^{++} ஆகியவற்றிற்கு மாருக கால்சியம் உப்புக்கள் ஜிப்சம் நீருடன் கலங்கலை உண்டாக்குவ தில்லை.

3. பொட்டாசியம் பெரோசயனேடு, $K_4[Fe(CN)_6]$-ஐ பயன் படுத்தி Ca^{++}-ஐ Sr^{++}-இன் முன்னிலையில் கண்டறியலாம், பிரிக்கலாம். இவ்வினையை பின்வரும் சமன்பாட்டால் குறிப் பிடலாம்.

$$CaCl_2 + 2\,NH_4\,Cl + K_4\,Fe(CN)_6$$

$$= Ca(NH_4)_2\,Fe(CN)_6 + 4KCl$$

இச்சோதனையை செய்ய கால்சியம் உப்புக் கரைசலுடன் NH_4Cl-ம் NH_4OH-ம் சேர்த்து கொதிக்க வைத்து தோராயமாக

சம கன அளவு பூரித $K_4[Fe(CN)_6]$ கரைசலை சேர். அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரையாத வெண்ணிற படிக வீழ்படிவு $Ca(NH_4)_2 Fe(CN)_6$ உண்டாகிறது. பயன்படுத்திய அம்மோனியாவில்



படம் 23. நீர்த்த கரைசல்களிலிருந்து தோன்றிய $CaSO_4 \cdot 2H_2O$-இன் படிகங்கள்.

மாசாக உள்ள $(NH_4)_2CO_3$–ஆல் தோன்றும் $SrCO_3$–லிருந்து இம் முறையில் இது வேறுபட்டுள்ளது. செறிவு அதிகமாயிருந்தால் Ba^{++}-ம் $K_4Fe(CN)_6$-டன் வீழ்படிவை கொடுக்கிறது. எனவே Ba^{++}-இன் முன்னிலையில் Ca^{++}-ஐ கண்டறிய இவ்வினையை பயன்படுத்தக்கூடாது.

4. டைசோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட், Na_2HPO_4; வெண்மையான வீழ்படிவாக $CaHPO_4$–ஐ Ca^{++}-டன் கொடுக்கிறது.

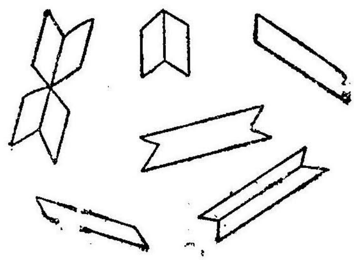
$$Ca^{++} + HPO_4^{--} = \downarrow CaHPO_4$$

இவ்வீழ்படிவு அமிலங்களில் (அசிட்டிக் அமிலம் உட்பட) கரைகிறது.

5. நுண்படிக ஆய்வு முறை சோதனை: கண்ணாடித் தட்டில் ஒரு கால்சியம் உப்புக் கரைசலுடன் ஒரு சொட்டு நீர்த்த H_2SO_4-ஐ

சேர்த்து சொட்டை சுற்றி கரை உண்டாகும் வரை இலேசாக சூடு செய். ஜிப்சம் உப்பின் $CaSO_4$ $2H_2O$ படிகங்களை நுண்நோக்கியால் பார். Ca^{++} அயனியின் செறிவிற்கேற்ப படிகங்களின் உருவம் படம் 23 அல்லது 24-இல் உள்ளது போல் இருக்கும்.

இவ்வினையால் 0.4 $\mu\xi$ Ca^{++}-ஐ கண்டறியலாம். விளாவுதல் எல்லை 1:25,000. இச்சோதனையின் உதவியால் Ba^{++}, Sr^{++} முன்னிலையில் Ca^{++}-ஐ கண்டறியலாம். ஏனென்றால் தனிச் சிறப்புடைய பெரிய ஜிப்சம்படிகங்களை பேரியம், ஸ்டிரான்ஷியம் சல்பேட்டுகளின் சிறிய படிகங்களிலிருந்து எளிதில் வேறுபடுத்திக் காண இயலுகிறது.



படம் 24. செறிவுமிக்க கரைசல்களிலிருந்துதோன்றிய $CaSO_4 \cdot 2H_2O$-இன் படிகங்கள்.

6. சுடர் சோதனை: எளிதில் ஆவியாகும் கால்சியம் உப்புக்கள் நிறமற்ற சுடரை செங்கற் சிவப்பு ஆக்குகின்றன.

38. தொகுதி II எதிர் அயனிகள் கலவைகளின் பகுப்பாய்வு

தொகுதி II எதிர் அயனிகள் மிகமுக்கியமான வினைப்பொருள்களால் அடையும் மாற்றங்கள் அட்டவணை 11-இல் ஒப்பிடப்பட்டுள்ளன.

தொகுதி II எதிர் அயனிகளின் கார்பனேட்டுகள், பாஸ்பேட்டுகள், ஆக்சலேட்டுகள், சல்பேட்டுகள் நீரில் சுமாராக கரைபவை என்பதை அட்டவணை காட்டுகிறது. குரோமேட்டுகளில் $BaCrO_4$-ம் $SrCrO_4$-ம் சுமாராக கரைகின்றன. $CaCrO_4$ எளிதில் கரைகிறது. சல்பேட்டுகளின் கரைதிறன் Ba, Sr, Ca வரிசையில் அதிகரிக்கிறது.

இவ் வினைகளின் உதவியால் தொகுதி II எதிர் அயனிகள் கலவைகளுக்கான பல பகுப்பாய்வு முறைகளை உருவாக்கலாம். ஆனால் மிக எளிய முறையே இங்கு ஆராய்வோம். பின்வரும் விரிவுரையில் இது விளக்கப்பட்டுள்ளது. அட்டவணை 12 இவ்விவரங்களை கொடுக்கிறது. பல்வேறுபட்ட பகுப்பாய்வு செயல்முறை

அட்டவணை 11. தொகுதி II எதிர் அயனிகளின் வினைகள்

வினைப் பொருள்கள்	எதிர் அயனிகள்		
	Ba^{++}	Sr^{++}	Ca^{++}
$(NH_4)_2 CO_3$	$Ba CO_3$ வெண்ணிற வீழ்படிவு	$Sr CO_3$ வெண்ணிற வீழ்படிவு	$Ca CO_3$ வெண்ணிற வீழ்படிவு
Na_2CO_3, K_2CO_3	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$CaCO_3$
$Na_2 HPO_4$	வெண்ணிற வீழ்படிவு $Ba HPO_4$	வெண்ணிற வீழ்படிவு $Sr HPO_4$	வெண்ணிற வீழ்படிவு $Ca HPO_4$
H_2SO_4-ம் கரையும் சல்பேட்டு களும்	வெண்ணிற $BaSO_4$ வீழ்படிவு அமிலங்களில் கரைவதில்லை	வெண்ணிற $SrSO_4$ வீழ்படிவு அமிலங்களில் கரைவதில்லை	வெண்ணிற $CaSO_4$ வீழ்படிவு*
$CaSO_4$	வெண்ணிற $BaSO_4$ வீழ் படிவு (கலங்கல்) உடனே தோன்றுகிறது	வெண்ணிற $SrSO_4$ வீழ்ப டிவு (கலங்கல்) தாமதித்து தோன்றுகிறது	—
$(NH_4)_2C_2O_4$	வெண்ணிற BaC_2O_4 வீழ்படிவு	வெண்ணிற SrC_2O_4 வீழ்படிவு	வெண்ணிற CaC_2O_4 வீழ்படிவு
K_2Cro_4	மஞ்சள் நிற $BaCrO_4$ வீழ்படிவு	மஞ்சள் நிற $SrCrO_4$ வீழ்படிவு	—
$K_2Cr_2O_7$ + CH_3COONa அல்லது K_2Cro_4+ CH_3COOH	மஞ்சள் நிற $BaCrO_4$ வீழ்படிவு	—	—
$K_4[Fe(CN)_6]$+ NH_4OH+ NH_4Cl	—**	—	வெண்ணிற வீழ்படிவு $Ca(NH_4)_2 [Fe(CN)_6]$
சுடர் நிறம்	மஞ்சள்-பச்சை	ஆழ்ந்த சிவப்பு	செங்கல் சிவப்பு

* கரைசல் மிகவும் நீர்த்ததாயில்லாதிருந்தால்தான் வீழ்படிவு உண்டாகும்.

** Ba^{++} செறிவு அதிகமாயிருந்தால் வீழ்படிவு தோன்றும்.

களின்போது எப்படி பிரிக்கப்படுகிறது என்பது தெளிவாகக் காட்டப்பட்டுள்ளது. பகுப்பாய்வை முழுமையாக மாணவர்கள் அறிந்துகொள்ள இது உதவுகிறது.

ஆனால், மாணவர்கள் அட்டவணையை மட்டும் பின்பற்றினால் போதாது; பகுப்பாய்வின் பல செயல்முறைகளின் விளக்கங்களையும் புரிந்துகொண்டு பகுப்பாய்வை செய்யவேண்டும். தனிப்பட்ட வினைகளை நிகழ்த்துவதற்கான நிபந்தனைகளையும் நுட்பங்களையும் அட்டவணையிலிருந்து பெற முடியாது. எனவே அட்டவணையை மட்டும் கொண்டு பகுப்பாய்வு செய்தால் தவறுகள் ஏற்படலாம். மேலும் தனிப்பட்ட செயல்முறைகள் விரிவுரையில் விளக்கப்பட்டுள்ளன. இவைகளை புரிந்துகொள்ளாவிட்டால் பகுப்பாய்வு இயந்திரத்தின் வேலையை ஒத்ததாகிவிடும்.

பகுப்பாய்வு செய்முறையின் விரிவுரையும் அட்டவணையும் தொகுதி II எதிர் அயனிகளுடன் தொகுதி I எதிர் அயனிகளும் அறியவேண்டிய கரைசலில் இருப்பதற்கு வாய்ப்பு உள்ளது என்பதை காட்டுகின்றன. அமிலங்களில் கரையக்கூடிய சேர்மங்களும் (தொகுதி II கார்பனேட்டுகள், ஆக்சலேட்டுகள், பாஸ்பேட்டுகள், மகனீசியம் ஹைட்ராக்சைடு போன்றவைகள்) பேரியம், ஸ்டிரான்ஷியம், கால்சியம் ஆகியவற்றின் அமிலங்களில் கரையாத சல்பேட்டுகளும் உள்ள வீழ்படிவு கரைசலில் இருக்கலாம்.

தொகுதிகள் I, II ஆகியவற்றின் பகுப்பாய்விற்கான இரண்டு வேறுபட்ட முறைகள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன. (அ) Sr^{++} முன்னிலையில் (ஆ) Sr^{++} இல்லாத சூழ்நிலையில்.

தொகுதி I, II எதிர் அயனிகள் கலவையின் பகுப்பாய்வு

1. முன்னோடிச் சோதனைகள் : ஆய்வுக் கரைசலின் தனிப் பகுதிகளை கொண்டு முன்னோடிச் சோதனைகளை முதலில் தொடங்கலாம். அவைகள் பின்வருமாறு:

(அ) பல நிறங்காட்டிகளைக்கொண்டு அல்லது பொதுமூல நிறங்காட்டியால் கரைசலின் pH-ஐ நிர்ணயித்தல்.

(ஆ) NH_4^+ஐ **கண்டறிதல் :** காரங்கள் அல்லது நெஸ்லர் வினைப்பொருளுடன் சோதனை நிகழ்த்தி NH_4^+-ஐ கண்டறியலாம். (பகுதி 21, 1 & 2) பின்னர் தொகுதி இரண்டில் NH_4^+ வினைப்

பொருளாக கரைசலோடு சேர்க்கப்படுவதால் முன்னமேயே சிறிதளவு மூலக்கரைசலை எடுத்து சோதனை செய்து NH_4^+-ஐ கண்டறியவேண்டும்.

குறிப்பு : Mg^{++} இருந்தால் காரத்தோடு வினைப்பட்டு $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவை கொடுக்கிறது. நெஸ்லர் வினைப்பொருளில் காரம் இருப்பதால் இதே விளைவு ஏற்படுகிறது.

மேலும் NH_4^+-திற்கான இரு சோதனைகளிலும் தொகுதி II கார்பனேட்டுகள் வீழ்படிவடைகின்றன. ஏனென்றால் எரி காரங்கள் (NaOH. KOH) காற்றிலிருந்து CO_2-ஐ உறிஞ்சிக் கொண்டு Na_2CO_3, K_2CO_3–ஆக ஓரளவு மாறிவிடுகின்றன. NH_4^+-ஐ கண்டறிவதில் இந்த கார்பனேட்டுகள் குறுக்கிடுவதில்லை.

(இ) தொகுதி II எதிர் அயனிகளின் சல்பேட்டுகளுக்கான சோதனை (வீழ்படிவு இருந்தால் மட்டும் நிகழ்த்தவேண்டும்)* வீழ்படிவை குலுக்கி 1–2 மி லி, கலங்கல் திரவத்தை மற்றொரு சோதனைக் குழாயில் எடுத்துக்கொண்டு 2-3 மி.லி. 2N HCl**-ஐ சேர். வீழ்படிவு கரையாவிட்டால் தொகுதி II சல்பேட்டுகள் உள்ளன என்று பொருள்.

2. வீழ்படிவைக் கரைத்தலும் தொகுதி II சல்பேட்டுகளைப் பிரித்தலும் :

(அ) சல்பேட்டுகள் இல்லையென்றால் அறியவேண்டிய கரைசலிலுள்ள வீழ்படிவைக் குறைந்தபட்ச அளவு 2N HCl-இல் கரைத்து கரைசலை விவரித்துள்ளது போல் ஆராய்க.

(ஆ) சல்பேட்டுகள் இருந்தால் 2N HCl ஒரு சில மில்லி லிட்டர்களை சேர்த்து அமிலத்தன்மை அடையச்செய்து, வீழ்படிவிலுள்ள அமிலத்தில் கரையும் (கார்பனேட்டுகள், பாஸ்பேட்டுகள் போன்றவற்றை) கூறுகளை கரைக்க வேண்டும். திரவத்தை கொதிக்கும் வரை சூடு செய், கரையாமலுள்ள $BaSO_4$, $SrSO_4$

---

* வீழ்படிவு இல்லையென்றால் NH_4^+-க்கு சோதனை செய்தபின் தொடரவும்.

** BaCl, NaCl முதலிய குளோரைடுகள் வீழ்படிவடைவதால் அடர் HCl-ஐ இச்சோதனைக்கு பயன்படுத்த முடியாது. Cl^- பொது அயனி மிகவும் அதிகமாக இருப்பதால் இந்த குளோரைடுகளின் கரைதிறன் குறைகிறது

(மேனிம் $CaSO_4$ஐ) வடிகட்டி நீக்கு. இதை பிரிவு 3*-இல் விவரித்துள்ளதுபோல் ஆராய்க. வடிநீரை பின்வரும் பிரிவு 4 இல் காட்டியதுபோல் ஆராய்க.

3. சல்பேட்டு வீழ்படிவை ஆராய்தல்: பேரியம் ஸ்டிரான்ஷியம் கால்சியம் சல்பேட்டுகளை கரைக்க அவைகளை Na_2CO_3-டன் வினைப்படுத்தி கார்பனேட்டுகளாக முதலில் மாற்ற வேண்டும். ஆராயவேண்டிய கரைசலிலுள்ள வீழ்படிவை வடிகட்டு. அதை வடிதாளிலிருந்து துடுப்பினால் நீக்கு. ஒரு பீங்கான் கிண்ணத்திற்கு மாற்று. அத்துடன் 15–20 மி.லி. 3N Na_2CO_3 கரைசலை சேர்த்து 5-10 நிமிடங்கள் கொதிக்க வை. வீழ்படிவை படியவைத்து அதிலிருந்து திரவத்தை வடித்து நீக்கு. மீண்டும் Na_2CO_3 கரைசலை சேர்த்து கொதிக்க வை (பகுதி 35-2) வீழ்படிவை வடிகட்டி கரைசலிலுள்ள SO_4^{--} அயனிகளை நீக்க வாலை வடி நீரினால் நன்கு கழுவு. வடிதாளின் மீது சில மி. லி. 2N அசிட்டிக் அமிலத்தை ஊற்று. இது தொகுதி II கார்பனேட்டுகளை கரைக்கிறது. Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} அயனிகள் மிகையான அசிட்டிக் அமிலத்துடன் வடிநீருக்குள் செல்கிறது. இதைக்கொண்டு Ba^{++}, Sr^{++}–க்கு 7-9**-இல் விவரித்துள்ளதுபோல் சோதனை செய், அல்லது 6-இல் காட்டியதுபோல் அசிட்டிக் அமிலக் கரைசலுடன் சேர்.

வீழ்படிவை நன்கு கழுவவேண்டும், இல்லையென்றால் CH_3COOH-டன் வினைப்படுத்தும்போது SO_4^{--} அயனிகள் Ba^{++}, Sr^{++} அயனிகளுடன் கரைசலினுள் செல்கின்றன. பிந்தியவை சல்பேட்டுகளாக வீழ்படிவடைகின்றன. வழக்கமாக பேரியம் சல்பேட்டை இரண்டு தடவை Na_2CO_3-டன் வினைப்படுத்தினால் முழுவதும் கார்பனேட்டாக மாறிவிடுவதில்லை. ஆகையால் CH_3COOH-டன் வினைப்படுத்தும்போது வீழ்படிவு முழுவதும் கரைந்து விடுவதில்லை. இருப்பிலும் இது பாதிப்பதில்லை, ஏனென்றால் அறியத்தக்க அளவிற்கு Ba^{++} கரைந்துவிடுகிறது.

---

* போதுமான அளவு SO_4^{--} கரைசலில் இருந்தால் Ba^{++}, Sr^{++} அயனிகள் முழுமையாக வீழ்படிவடைகின்றன. ஆனால் $CaSO_4$-இன் கணிசமான கரைதிறன் காரணமாக எப்போதும் கரைசலில் Ca^{++} அயனிகள் தங்கியுள்ளன. எனவே சல்பேட் வீழ்படிவை பகுப்பாயும் போது அதில் Ca^{++} அயனியை கண்டறிய வேண்டிய அவசியமில்லை.

** கரைசலில் Ca^{++} உள்ளதா என்று சோதிக்க வேண்டிய தேவையில்லை, ஏனென்றால் கால்சியம் சல்பேட்டின் கரைதிறன் கணிசமாயுள்ளது. வீழ்படிவடைந்த சல்பேட்டுகளை நீக்கிய பிறகு கரைசலில் தங்கியுள்ள கால்சியம் கண்டறிவதற்கு போதுமானது.

இங்கு விவரிக்கப்பட்டுள்ளது போலுள்ள ஈரச் சோதனை முறைக்குப் பதில் சல்பேட்டுகளை கார்பனேட்டுகளாக மாற்ற உலர் சோதனை முறையையும் பயன்படுத்தலாம். இதற்கு N_2CO_3, K_2CO_3-டன் உருக்கவேண்டும்.

4. தொகு II எதிர் அயனிகளுக்கான சோதனைகள்! கரைசலின் முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்விற்கு முன்பு தொகுதி II எதிர் அயனிகள் உள்ளனவா என்று கண்டறிவது முக்கியம். சிறிதளவு கரைசலுக்கு NH_4Cl, NH_4OH ஆகியவைகளை சேர்த்து (அம்மோனியா மணம் வரும் வரை) பின்னர் $(NH_4)_2CO_3$-ஐ சேர். ஒரு வீழ்படிவு உண்டானால் தொகுதி II எதிர் அயனிகள் உள்ளதென்று பொருள்.

5. தொகுதி II, தொகுதி I எதிர் அயனிகளை பிரித்தல்: தொகுதி II எதிர் அயனிகள் இருந்தால் அவைகளை முதலில் தொகுதி I எதிர் அயனிகளிலிருந்து பிரிக்கவேண்டும். ஏனென்றால் தொகுதி I பகுப்பாய்வில் பயன்படும் சில வினைப்பொருள்களுடன் Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++} அயனிகள் வீழ்படிவுகளை கொடுக்கின்றன. தொகுதி I-இல் பயன்படும் வினைப்பொருள்களுக்கு உதாரணங்கள் Na_2HPO_4, $NaHC_4H_4O_6$ முதலியன.

கரைசல் முழுவதுக்கும் (முகவை அல்லது குடுவையில்) 2N NH_4OH கரைசலை அம்மோனியா மணம் வரும் வரை சேர். சிறிது NH_4Cl*-ம் சேர். கரைசலை கிட்டத்தட்ட கொதிக்கும் வரை சூடு செய்து தொகுதி II எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச்

---

* தொகுதி II எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்வதில் பின்பற்றப்படும் குணகங்களின் உட்பொருளை பகுதி33-லிருந்து தெரிந்துகொள்ளலாம். மிகவும் அதிகமாக NH_4Cl-ஐ சேர்க்கக்கூடாது என்பதை நினைவு கூற வேண்டும். ஏனென்றால் இது கார்பனேட்டுகளை ஓரளவு கரைத்துவிடும். NH_4OH-டன் வினைப்பட்டு தோன்றும் $Mg(OH)_2$ கரைப்பதற்கு போதுமான அளவு சேர்த்தால் போதும். அம்மோனியா கரைசல் காற்றிலிருந்து CO_2-ஐ உறிஞ்சிக் கொண்டு தோன்றும் $(NH_4)_2CO_3$-ம் கரைசலில் இருக்கும் என்பதை மனதில் கொள். அத்தகைய கரைசலை சேர்த்தால் $Mg(ON)_2$-டன் தொகுதி II கார்பனேட்டுகளும் வீழ்படிவடைகின்றன. இவைகள் முழுவதும் NH_4Cl-இல் கரைவதில்லை. ஆகையால் அம்மோனியா தொகுதி II எதிர் அயனிகளுடன் வீழ்படிவை கொடுக்கவில்லை. என்பதை முன்னோடிச் சோதனையால் முதலில் நிலைநிறுத்தவேண்டும் சான்றாக $CaCl_2$-டன் NH_4OH-ஐ சேர்ப்பதால் தோன்றும் வீழ்படிவு மறையுமுன்பு போதுமான அளவு NH_4Cl சேர்க்கப்பட்டுள்ளது என்பதை காட்டுகிறது. சல்பேட்டுகளை பிரிப்பதில் முன்னமேயே கரைசலை அமிலத் தன்மை அடையச் செய்தால் NH_4Cl-ஐ சேர்க்க வேண்டிய அவசியமில்லை. ஏனென்றால் NH_4OH-ம் HCl-ம் வினைப்படுவதால் இது தோன்றுகிறது.

செய்ய $(NH_4)_2CO_3$-ஐ சேர். வடிகட்டி 1-2 மி.லி. வடிநீரை எடுத்து சிறிது $(NH_4)_2CO_3$-ஐ சேர்த்து இலேசாக சூடு செய். வீழ்படிவு உண்டாகிறதா என்று பார். வீழ்படிவு அல்லது கலங்கல் உண்டாகவில்லையென்றால் விழ்படிவடைதல் முழுமை யானது என்று பொருள். இல்லையென்றால் கரைசல் முழுவதுக்கும் மேலும் $(NH_4)_2CO_3$-ஐ சேர்த்து சூடுசெய்து மீண்டும் சோதிக்க வேண்டும். வீழ்படிவடைதல் முழுமையானதாயிருந்தால் கரைசலை சீராகச் சூடு செய்து (கொதிக்கும் வரை அல்ல) தூள்போன்ற வீழ்படிவை படிகத்தன்மை உடையதாக்கவேண்டும். இது நெருக்க மானதாகவும் விரைவில் படியக்கூடியதாகவும் ஆகிவிடும். இதை வடிகட்டி ஒரு தடவை நீரினால் கழுவு.

வீழ்படிவு $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ ஆகியவற்றை கொண்டுள்ளது. பின்வரும் பிரிவு 6-இல் உள்ளதுபோல் இதை ஆராய்ந்து பார்; தொகுதி I எதிர் அயனிகளை கொண்ட வடிநீரை ஆராயப்படுகிறது.

6. வீழ்படிவடைந்த தொகுதி II கார்பனேட்டுகளை கரைத்தல்: கழுவப்பட்ட வீழ்படிவை குறைந்தபட்ச அளவு அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரை (வீரியமிக்க அமிலம் மேற்கொண்டு Ba^{++}, Ca^{++} கண்டறிவதை தடுத்துவிடும்). புனலுக்கு அடியில் முகவை அல்லது குடுவையை வை. வடிதாளின் மீதுள்ள வீழ்படிவுடன் சிறிதளது நீர்த்த அசிட்டிக் அமிலத்தை (2N) சேர் திரவம் வடிதாளின் மூலம் செல்லும். இது மாதிரி இரண்டு அல்லது மூன்று தடவை செய். இக்கரைசலை (3-இல் விவரித்துள்ளது போல் சல்பேட்டுகளை வினைப்படுத்தி கிடைக்கும் அசிட்டிக் அமிலக் கரைசலையும் சேர்) 7-10 இல் காட்டியுள்ளது போல் (Sr^{++} இருக்கக்கூடிய வாய்ப்பு உள்ளபோது) அல்லது Sr^{++} இல்லாதபோது 11-இன்படி ஆராய வேண்டும்.

7. Ba^{++} **ஐக் கண்டறிதலும் பிரித்தலும்:** அசிட்டிக் அமிலக் கரைசலின் ஒரு பகுதியுடன் K_2CrO_4-ஐ (அல்லது CH_3COONa முன்னிலையில் $K_2Cr_2O_7$-ஐ) சேர்த்து Ba^{++}-ஐ கண்டறியலாம். $BaCrO_4$* வீழ்படிவடைந்தால் கரைசல் முழுவதுக்கும் சிறிது CH_3COONa கரைசலை சேர்த்து கொதிக்கும் வரை சூடு செய். மேலுள்ள தெளிவான கரைசல் ஆரஞ்சு மஞ்சளாகும் வரை

* $BaCrO_4$ வீழ்படிவு தோன்றவில்லையென்றால் கரைசலைக்கொண்டு Sr^{++}, Ca^{++} ஆகியவற்றிற்கு 9-10-இல் உள்ளதுபோல் சோதனை செய்து உள்ளதா என்று தெரிந்து கொள்ளலாம்.

சொட்டு சொட்டாக $K_2Cr_2O_7$ கரைசலை சேர்த்து Ba^{++}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய். இது வினைப்பொருள் அதிகமாய் உள்ளதை காட்டுகிறது.

வடிகட்டி வீழபடிவை நீக்கு. வடிநீரை 8-இல் காட்டியது போல் ஆராய்.

8. Sr^{++}, Ca^{++}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்தல் : முதலில் Ba^{++} வீழ்படிவடையச் செய்ய பயன்படுத்திய எஞ்சியுள்ள $K_2Cr_2O_7$-ஐ நீக்கவேண்டும், ஏனென்றால் அதன் நிறம் Sr^{++}-ஐ கண்டறிவதில் (அல்லது அது இல்லாதபோது Ca^{++}-ஐ) குறுக்கிடுகிறது. காரத் தன்மை வரும் வரை Na_2CO_3-ஐ சேர்த்து திரவத்தை சூடுசெய். வீழ்படிவடைந்த $CaCO_3$, $SrCO_3$ ஆகியவற்றை வடிகட்டி* வீழ்படிவை கழுவி நீர்த்த அசிட்டிக் அமிலத்தில் கழுவு. முடிவில் கிடைக்கும் கரைசலை 9-இன் படி ஆராய்க.

9. Sr^{++}-ஐக் கண்டறிதலும் பிரித்தலும் : 1-2 மி.லி. கரைசலுக்கு சம கன அளவு ஜிப்சம் நீரை சேர்த்து சூடு செய். சிறிது நேரம் கழித்து** $SrSO_4$ வெண்ணிற கலங்கலாக கிடைக்கிறது. இது Sr^{++} உள்ளதை காட்டுகிறது. கலங்கல் தோன்றவில்லையென்றால் திரவத்தை சுமார் 10 நிமிடங்கள் வைத்திருந்து பார். வீழ்படிவு அல்லது கலங்கல் தோன்றவில்லையென்றால் Sr^{++} இல்லையென்று பொருள்.

Sr^{++} இருந்தால் கரைசல் முழுவதிற்கும் மிகையான $(NH_4)_2SO_4$ கரைசலை சேர்த்து 10—15*** நிமிடங்கள் சூடு செய்து Sr^{++}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய். இது Sr^{++}-ஐ $S.SO_4$-ஆக வீழ்படிவடையச் செய்யும். ஆனால் $CaSO_4$. $(NH_4)SO_4$–இல் கரைவதால் பெரும்பாலான Ca^{++} கரைசலில் இருக்கும். வீழ்படிவை வடிகட்டி கழுவியபின் உறுதிபடுத்தும் சோதனைகள் செய்து Sr^{++}-ஐ கண்டறியலாம் (கீழே பார்). வடிநீர் Ca^{++}-ஐ கண்டறிய 10-இல் உள்ளபடி சோதிக்கப்படுகிறது.

---

* CrO_4^{--}-ம் மிகையான Na_2CO_3-ம் உள்ள வடிநீரை ஆராய வேண்டியதில்லை.

** $CaSO_4$-ஐ சேர்த்தவுடன் கலங்கல் தோன்றினால் Ba^{++} முழுவதும் பிரிக்கப்படவில்லை என்று பொருள், Sr^{++} உள்ளதா இல்லையா என்று முடிவெடுக்க இயலாது.

*** Ca^{++}-ஐ கண்டறிய $K_4Fe(CN)_6$-ஐ வினைப்படுத்தினால் Sr^{++}-ஐ நீக்க வேண்டிய அவசியமில்லை.

வீழ்படிவிலுள்ள Sr^{++}-ஐ சுடர் சோதனையாலும் உறுதிப்படுத்தலாம். வீழ்படிவிலுள்ள சிறிய அளவு $CaSO_4$-ஐ நீக்க இரண்டு தடவை $(NH_4)_2SO_4$ கரைசலால் கழுவவேண்டும். பின்னர் இதை Na_2CO_3 கரைசலுடன் சூடு செய்து $SrSO_4$-ஐ $SrCO$ -ஆக மாற்ற வேண்டும். இதை வடிகட்டி, கழுவி ஒருசில சொட்டுகள் HCl கரைசலில் கரைக்கவேண்டும். முடிவில் கிடைக்கும் $SrCl_2$ கரைசலைக்கொண்டு சுடர்சோதனை செய். ஆழ்ந்த சிவப்பு நிறம் Sr^{++} உள்ளதை காட்டுகிறது. இதற்குப் பதில் $SrCO_3$ வீழ்படிவை CH_3COOH-இல் கரைத்து நுண்படிக ஆய்வு முறையால் சோதிக்கலாம்.

10. Ca^{++}-ஐ **கண்டறிதல்**: 9-இல் விவரித்துள்ளது போல் பெற்ற கரைசலுடன் $(NH_4)_2C_2O_4$-ஐ சேர். CH_3COOH-இல் கரையாத HCl-இல் கரையும். CaC_2O_4 வெண்ணற வீழ்படிவாக கிடைக்கிறது, இது Ca^{++} உள்ளதை காட்டுகிறது. இதை நிரூபிக்க வீழ்படிவின் ஒரு பகுதியை HCl-இல் கரைத்து சொட்டுக் கரைசலுடன் H_2SO_4-ஐ சேர்த்து நுண்படிக ஆய்வு முறையில் சோதிக்க வேண்டும்.

11. **Sr^{++} இல்லாதபோது பகுப்பாயும் முறை**: Sr^{++} இல்லாதபோது சிறிதளவு கரைசலை K_2CrO_4 கரைசலுடன் (அல்லது CH_3COONa முன்னிலையில் $K_2Cr_2O_7$-டன் வினைப்படுத்தி முதலில் Ba^{++} உள்ளதா என்றறியவேண்டும். மஞ்சள் நிற $BaCrO_4$ வீழ்படிவு தோன்றினுல் சூடான $(NH_4)_2SO_4$ கரைசலை சொட்டு சொட்டாக கரைசல் முழுவதற்கும் (முன்னரே கொதிக்கும் வரை சூடுபடுத்தப் பட்டுள்ள) சேர்த்து Ba^{++}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்யவேண்டும். இதனுல் Ba^{++}, $BaSO_4$-ஆக வீழ்படிவடையும். ஆனுல் கால்சியம் சல்பேட்டு $(NH_4)_2SO_4$-இல் நன்கு கரைவதால் பெரும்பான்மை Ca^{++} கரைசலிலேயே உள்ளது.

வீழ்படிவடைதல் முழுமையாக நடைபெற்றதா என்று சோதித்து $BaSO_4$-ஐ வடிகட்டி நீக்கு. வடிநீரைக்கொண்டு 10-இல் விவரித்துள்ளதுபோல் சோதனை செய்யவும்.

கரைசலின் தனிப்பங்குகளைக் கொண்டு தொகுதி II எதிர் அயனிகளைக் கண்டறிதல்:

முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் கணிசமான அளவு தொகுதி II எதிர் அயனிகள் இழக்கப்படுகின்றன. எனவே இந்த எதிர் அயனிகளை தவறி விட்டுவிடவேண்டி இருக்கலாம். இந்த இழப்பிற்கு பல காரணங்கள் உள்ளன. NH_4OH முன்னிலையில் $(NH_4)_2S$-ஆல் தொகுதி III எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்யும்

போது தொகுதி II எதிர் அயனிகளும் கார்பனேட்டுகளாக வீழ்படிவடையலாம். ஏனென்ருல் காற்றிலிருந்து CO_2-ஐ உறிஞ்சிக் கொள்வதால் இவ்வினைப்பொருள்கள் வழக்கமாக $(NH_4)_2CO_3$-ஐ கொண்டுள்ளன. மேலும் S^{--}அயனிகள் வெளிமண்டல ஆக்சிஜனுல் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_4^{--} அயனிகளாக மாறுவதால் Ba^{++} Sr^{++} வீழ்படிவடையலாம். முடிவில் தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் மூவினை திறன் ஹைட்ராக்சைடுகளுடன் தொகுதி II எதிர் அயனிகளும் சக வீழ்படிவடையலாம்.

முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் $(NH_4)_2CO_3$-டன் வினைப்படுத்தும் போது தொகுதி II கார்பனேட்டுகள் வீழ்படிவடையா விட்டால் மூலக் கரைசலின் தனிப் பங்குகளைக்கொண்டு தொகுதி II எதிர் அயனிகளை கண்டறியலாம். அதற்கு பின்வரும் செய்முறையை பயன்படுத்தலாம்.

1. **Ca^{++}-ஐ கண்டறிதல் :** வீழ்படிவு தொங்கும் நிலையிலுள்ள அறிய வேண்டிய கரைசலை 2 மி. லி. எடுத்துக்கொண்டு 1 மி. லி. 4 NH_2SO_4 கரைசலையும் தொடர்ந்து 3 மி. லி. எத்தில் ஆல்கஹாலையும் (அல்லது 6 மி. லி. மெத்தில் ஆல்கஹால்) சோத்து $CaSO_4$-இன் கரைதிறனை குறை. சோதனைக் குழாயின் பக்கங்களை கண்ணுடித் தண்டினுல் சுரண்டி $CaSO_4$ வீழ்படிவ்வடைவதை அதிகரிக்கச் செய். 3—5 நிமிடங்களுக்குப் பிறகு வீழ்படிவை வடிகட்டி வீழ்படிவடைதல் முழுமையாயிற்ற என்று சோதித்துப் பார். வீழ்படிவை 5—6 மி. லி. நீருடன் சேர்த்து சிறிது நேரம் குலுக்கு, கணிசமான அளவு $CaSO_4$ கரைகிறது. கரையாத திண்மத்தை வடிகட்டிப் பிரி· ஒரு மி. லி. வடிநீரைக் கண்ணுடித் தட்டில் எடுத்துக்கொண்டு ஆவியாக்கு. ஓரங்களில் உண்டான படிகங்களை நுண்நோக்கியால் ஆராய். கால்சியம் இருந்தால் கரையில் ஊசி வடிவமுள்ள $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ படிகங்கள் உள்ளன. வழக்கமாக இவைகள் கொத்துகளாயுள்ளன. (படம் 23 பார்)*

2. **Ba, Sr ஆகியவற்றை வேறுபட்ட முறைகளால் கண்டறியலாம்.**

(அ) 5—10 மி. லி. அறிய வேண்டிய கரைசலுக்கு HCl-ஐ சேர்த்து தொகுதி IV-இன் முதல் உபதொகுதி எதிர்

---

* CaC_2O_4-இன் கரைதிறன்பெருக்கம் ($1 \cdot 6 \times 10^{-9}$) $CaSO_4$-னுடையதை விட ($6 \cdot 1 \times 10^{-5}$) குறைவாக இருப்பதால் எஞ்சியுள்ள கரைசலை $(NH_4)_2C_2O_4$-டன் சோதிக்கலாம்? சிறிது நேரத்திற்குப்பின் (கண்ணுடித் தண்டினுல் சுரண்டினுல் முன்னமேயே) CaC_2O_4 வீழ்படிவடைவத ல் கரைசல் கலங்கலாகிவிடுகிறது. ஒரு சொட்டு அடர் அசிட்டிக் அமிலத்தை சேர்த்தால் கலங்கல் கரையாது. ஆனுல் HCl-இல் கரைகிறது.

அட்டவணை 12.

தொகுதி I, II எதிர் அயனிகள் கலவைகளின் பகுப்பாய்வு*

1. முன்னோடிச் சோதனைகள்: (அ) NH_4^+-திற்கான சோதனை
(ஆ) தொகுதி II சல்பேட்டுகளுக்கான சோதனை.

2. வீழ்படிவை HCl-ஆல் கரைத்து தொகுதி II சல்பேட்டுகளை பிரி.

வீழ்படிவு: $BaSO_4$, $SrSO_4$ ($CaSO_4$)

3. Na_2CO_3-டன் வினைப்படுத்தி சல்பேட்டுகளை கார்பனேட்டுகளாக மாற்று, கழுவு, CH_3COOH-இல் கரை. 6-இல் கிடைத்த கரைசலுடன் இத்திரவத்தை சேர். அல்லது Ba^{++}-ம் Sr^{++}-ம் 7-9-இல் உள்ளது போல் சோதனை செய்.

கரைசல்: தொகுதி II, I எதிர் அயனிகள் (HCl).

4. NH_4OH, NH_4Cl முன்னிலையில் $(NH_4)_2CO_3$-ஆல் தொகுதி II-க்கு சோதனை செய்.

5. தொகுதி II எதிர் அயனிகளை கரைசல் முழுவதிலு மிருந்து அதே வினைப் பொருள்களால் பிரி.

வீழ்படிவு: $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$

6. அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரை.

7. CH_3COONa முன்னிலையில் $K_2Cr_2O_7$-ஆல் Ba^{++}-ஐ கண்டறிந்து பிரி.

கரைசல்: Mg^{++}, K^+, Na^+ [$(NH_4)_2CO_3$, NH_4Cl முதலியன] தொகுதி I-க்கு ஆராய்ந்து பார்.

வீழ்படிவு: $BaCrO_4$ ஆராயப் படாதது

கரைசல்: Sr^{++}, Ca^{++} ($Cr_2O_7^{--}$)

8. மிகையான Na_2CO_3-ஆல் Ca^{++}, Sr^{++} ஆகியவற்றை வீழ்படிவடையச் செய்.

வீழ்படிவு: $SrCO_3$, $CaCO_3$

9. CH_3COOH-இல் கரை $CaSO_4$-ஆல் Sr^{++}-க்கு சோதனை செய். மிகையான $(NH_4)_2SO_4$-ஆல் பிரி.

கரைசல் K_2CrO_4, Na_2CO_3 ஆராயப் படவில்லை.

திண்மம்: $SrSO_4$ Sr^{++}-க்கு உறுதிச் சோதனை செய்.

கரைசல்: Ca^{++} [$(NH_4)_2SO_4$]

10. $(NH_4)_2C_2O_4$-டன் Ca^{++}-க்கு சோதனை செய், HCl-இல் கரை, Ca^{++}-க்கு உறுதிச் சோதனை செய்.

* பகுப்பாய்வு செய்முறை விரிவுரையுடன் ஒத்த செயல் முறைகளை அட்டவணையில் உள்ள எண்கள் குறிக்கின்றன.

அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய். வடிகட்டி கிடைக்கும் வடி நீருடன் H_2SO_4-ஐ சேர்த்து $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$ (ஓரளவு) $CaSO_4$ ஆகியவற்றை வீழ்படிவடையச் செய். வீழ்படிவடைதல் முழுமையாயிற்ற என்று சோதித்து, வடிகட்டி, வீழ்படிவை கழுவி, 5—10 மி. லி. 6N NaOH-டன் சேர்த்து சூடு செய். இப்போது $PbSO_4$ கரைந்து லெட் பிளம்பைட் Na_2PbO_2 உண்டாகிறது. வடிகட்டி திண்மத்தை கழுவி பேரியம் ஸ்டிரான்ஷியம் சல்பேட்டுகளை கார்பனேட்டுகளாக மாற்று. $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$ அடங்கிய திண்மத்தை 3—5 மி. லி. 2N அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரை. கரைசலைக்கொண்டு வழக்கமான முறையில் Ba^{++}, Sr^{++}-க்கு சோதனை செய். (அட்டவணை 12) அல்லது சோடியம் ரோடிசொனேட்டுடன் சொட்டுச் சோதனை செய்.

(ஆ) தொகுதி IV-இன் முதல் உபதொகுதி வீழ்படிவும் Ba^{++}, Sr^{++} அயனிகளை* கொண்டிருக்கலாம். அவைகளை இரு தடவை கண்டறிவதை தவிர்க்க தொகுதி IV-இன் முதல் உப தொகுதி அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்யும்போது, போது மான அளவு H_2SO_4 அல்லது $(NH_4)_2SO_4$-ஐ சேர்த்து Ba^{++}, Sr^{++} ஆகியவற்றை முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்வது நல்லது. வீழ்படிவின் மற்ற எல்லா கூறுகளையும் நீக்கிய பிறகு இதற்கு சோதனை செய்யவேண்டும். $BaSO_4$, $SrSO_4$-களை கார்பனேட்டு களாக மாற்றி, CH_3COOH-இல் கரைத்து, சோடியம் ரோடி சொனேட்டுடன் பொட்டுச் சோதனை செய்தும் Ba^{++}, Sr^{++}-ஐ கண்டறியலாம்.

வினாக்களும் கணக்குகளும்

1. (அ) தொகுதி I (ஆ) தொகுதிகள் III, IV, V ஆகியவற்றிலிருந்து பகுப்பாய்வு தொகுதி II எவ்வாறு வேறுபடுகிறது?

2. பகுப்பாய்வு தொகுதி II-இன் எதிர் அயனிகளை உண்டாக்கும் உலோகங்கள் தனிம வரிசை அட்டவணையில் எந்த இடத்தில் உள்ளன ?

3. தொகுதி II-இன் தொகுதி வினைப்பொருளாக Na_2CO_3; K_2CO_3 தவிர்த்து $(NH_4)_2CO_3$-ஐ ஏன் பயன்படுத்த வேண்டும்?

---

* அறிய வேண்டிய கரைசலில் SO_4^{--} அயனிகள் இருந்தால் தொகுதி IV-இன் முதல் உபதொகுதி அயனிகளின் வீழ்படிவு Ba^{++}, Sr^{++} ஆகிய வற்றைக் கொண்டிருக்கும்; இல்லையென்றால் Ba^{++}, Sr^{++} முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்ய போதுமான அளவு SO_4^{--} இல்லையென்றால் வீழ்படிவு, கரைசல் இரண்டிலும் Ba^{++}, Sr^{++} இருக்கும்.

4. தொகுதி II எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்வதில் (அ) NH_4OH (ஆ) NH_4Cl ஆகியவற்றை சேர்ப்பதன் நோக்கம் என்ன? ஏன் மிக அதிகமாக NH_4Cl-ஐ சேர்க்கக்கூடாது என்று விளக்கு. இந்த வீழ்படிவடைதலின்போது கரைசலை ஏன் சூடு செய்ய வேண்டும்?

5. பருவெட்டான வீழ்படிவுகள் தோன்றுவதற்குகந்த நிபந்தனைகளைக் கூறு.

6. ஏன் மிகப்பெரிய அல்லது மிகச் சிறிய வடிதாட்களை பயன்படுத்தக் கூடாது என்று விளக்கு.

7. ஏன் வீழ்படிவுகளை வடிகட்ட வேண்டும்? வடிகட்டுதல் விரைவாக நடைபெற என்ன செய்யவேண்டும்?

8. (அ) முழுமையான வீழ்படிவடைதல்; (ஆ) முழுமையாக கழுவுதல் ஆகியவற்றிற்கான சோதனைகளை விளக்கு.

9. பேரியம் உப்புடன் பொட்டாசியம் டைகுரோமேட்டை வினைப்படுத்தினால் பேரியம் டைகுரோமேட்டு உண்டாகாமல் பேரியம் குரோமேட்டு ஏன் உண்டாகிறது? இவ்வினையில் ஏன் சோடியம் அசிட்டேட்டை சேர்க்க வேண்டும்?

10. ஹைட்ரோகுளோரிக், அசிட்டிக் அமிலங்களுடன் பேரியம் குரோமேட் வினைப்படுவதில் உள்ள வேறுபாடுகளை விளக்கு.

11. உனக்குத் தெரிந்த சுமாரான கரைதிறனுள்ள பேரியம் உப்புக்களை வரிசைப்படுத்து. அமிலங்களுடன் வினைப்படுவதில் $BaSO_4$ மற்ற பேரியம் உப்புக்களிலிருந்து ஏன் வேறுபடுகிறது?

12. (அ) உலர் முறை; (ஆ) ஈர முறை ஆகியவற்றால் பேரியம் சல்பேட்டை எப்படி கார்பனேட்டாக மாற்றுவது? வீழ்படிவை ஏற்ற வினைப்பொருளுடன் திரும்பத் திரும்ப வினைப்படுத்த வேண்டிய தேவை ஏன் இரண்டாவது முறையில் ஏற்படுகிறது?

13. $BaSO_4$-ஐ Na_2CO_3 கரைசலுடன் வினைப்படுத்தும்போது ஏற்படும் சமநிலையில் CO_3^{--}, SO_4^{--} அயனிகள் செறிவுகளின் விகிதத்தைக் கண்டுபிடி.

விடை: $[CO_3^{--}] : [SO_4^{--}] = 73$

14. $BaSO_4$-ஐ சோடியம், பொட்டாசியம் கார்பனேட்டுகளுடன் உருக்கி கிடைக்கும் பொருளை முன்னர் நீருடன் சேர்த்து கொதிக்க வைக்காமல் நேரடியாக CH_3COOH-டன் வினைப்படுத்துவது ஏற்கக்கூடியதா? உன் விடையை விளக்கு

15. கால்சியத்தின் சுமாரான கரைதிறன் உள்ள உப்புக்களின் பட்டியலை எழுது. அவைகள் அமிலங்களால் அடையும் மாற்றங்களைக் கூறு.

16. HCl-ஐ கொண்டுள்ள கால்சியம் உப்புக் கரைசலை நடுநிலைப்படுத்தாமல் கால்சியம் முழுவதையும் செய்முறை ரீதியாக $(NH_4)_2C_2O_4$-ஆல் எவ்வாறு வீழ்படிவடையச் செய்வாய் ?

17. நடுநிலையான கால்சியம் உப்புக் கரைசலுக்கு பொட்டாசியம் சல்பேட் சேர்க்கப்பட்டது. வீழ்படிவு வடிகட்டப்பட்டு, வீழ்படிவடைதல் முழுமையானது என்று நிரூபிக்கப்பட்டது. வடிநீருக்கு அம்மோனியம் ஆக்சலேட் சேர்க்கப்பட்டது. கால்சியம் சல்பேட், ஆக்சலேட் ஆகியவற்றின் கரைதிறன் பெருக்கங்களைக் கொண்டு CaC_2O_4 வீழ்படிவடைந்ததா என்று கண்டுபிடி.

18. $K_4Fe((CN)_4$-டன் Ca^{++}-க்கு சோதனை செய்யுமுன்பு ஏன் வீழ்படிவை CH_3COOH-டன் சோதித்துப் பார்க்க வேண்டும் என்று விளக்கு

19. ஒரு கரைசல் தொகுதி II, I எதிர் அயனிகளைக் கொண்டுள்ளது (அ) Na_2HPO_4 , NH_4OH-டன் வினைப்படுத்தி Mg^{++}-ஐ கண்டறிதல் (ஆ) $K_2Cr_2O_7$-டன் வினைப்படுத்தி Ba^{++}-ஐ கண்டறிதல் (இ) $(NH_4)_2C_2O_4$-டன் வினைப்படுத்தி Ca^{++}-ஐ கண்டறிதல் ஆகியவற்றில் எதை முதலில் தொடங்குவது ?

20. தொகுதி இரண்டு வினைப்பொருளால் கிடைத்த தொகுதி II வீழ்படிவை கரைப்பதற்கு HCl-ஐ பயன்படுத்தாது ஏன் அசிட்டிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்த வேண்டும் ?

21. தொகுதி II பகுப்பாய்வில் $CaSO_4$ கரைசலை சேர்த்தவுடன் $SrSO_4$ வீழ்படிவு அடையவில்லை. இதைக்கொண்டு Sr^{++} இல்லையென முடிவு கட்டப்பட்டது. இது ஒன்று மட்டுந்தான் தவறு? மேலும் தவறுகள் ஏற்படுமா ?

22. தொகுதி II, I அயனிகள் கொண்ட கலவை கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. மற்ற தொகுதியை பிரிக்காமல் எந்த தொகுதி அயனிகளைக் கண்டறிய முடியும் என்று கூறு.

23. $CaCl_2$, $BaCl_2$, Na_2CO_3 , K_2SO_4 உப்புக்கள் அடங்கிய திண்மக் கலவையை பகுப்பாய்வு செய்ய வேண்டும். இக்கலவையை நீரில் கரைத்தால் என்ன வேதி வினைகள் நிகழ்கின்றன என்று கூறு. இதற்குப் பயன்படும் பகுப்பாய்வு செய்முறையை விளக்கு.

4. தொகுதி III எதிர் அயனிகள்

கொள்கைப் பகுதிகள்

39. சல்பைடுகள் வீழ்படிவடைதல்

தொகுதி III, IV, V எதிர் அயனிகளின் சல்பைடுகள் நீரில் கிட்டத்தட்ட கரையாமலுள்ளன. இவ்வகையில் இவைகள் தொகுதி I, II-லிருந்து வேறுபட்டுள்ளன என்பதை எதிர் அயனிகளின் வகையீடு அட்டவணை 2 காட்டுகிறது. இவ் வேறுபாட்டை முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் பயன்படுத்தி கடைசி மூன்று தொகுதிகளை பிரிக்கிறோம். இவைகளை S^{--} அயனிகளுடன் வினைப்படுத்தி சல்பைடுகளாக மாற்றி கரைசலிலிருந்து பிரித்தெடுக்கிறோம். மிகவும் வீரியமற்ற அமிலமான H_2S-இன் நேர் அயனிதான் சல்பைடு அயனி. H_2S பின் வருமாறு பிரிகை அடைகிறது.

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{--}$$

H_2S வீரியமற்ற அமிலமாயிருப்பதால் கரைசலுடன் சேர்க்கப்பட்ட S^{--} அயனிகள் அதிலுள்ள H^+ அயனிகளுடன் சேர்ந்து HS^- அயனிகளையும் பிரிகை அடையாத H_2S மூலக்கூறுகளையும் கொடுக்கின்றன. எனவே S^{--} அயனிச் செறிவு H^+ அயனிச் செறிவை மிகுந்த அளவிற்குச் சார்ந்துள்ளது. இந்த செறிவுகளிடையே உள்ள தொடர்பை H_2S-இன் இரண்டு பிரிகை மாறிலிகளின் சமன்பாடுகளால் எளிதில் குறிப்பிடலாம்.

$$K_1 = \frac{[H+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = 5{\cdot}7 \times 10^{-8}$$

$$K_2 = \frac{[H+]\,[S^{--}]}{[HS^-]} = 1{\cdot}2 \times 10^{-15}$$

இந்த இரண்டு சமன்பாடுகளையும் பெருக்கி தொகுதி பகுதிகளிலுள்ள HS^--ஐ தள்ளுபடி செய்தால்

$$\frac{[H+]^2 \cdot [S^{--}]}{[H_2S]} = 6{\cdot}8 \times 10^{-23} \qquad (1)$$

மேலும்

$$[S^{--}] = \frac{6{\cdot}8 \times 10^{-23} \times [H_2S]}{[H+]^2} \qquad (2)$$

S^{--} அயனிச் செறிவு கரைசலிலுள்ள $H+$ அயனிச்செறிவின் வர்க்கத்தினுடன் எதிர் விகிதத்திலுள்ளது என்பதை சமன்பாடு (2) காட்டுகிறது. சான்றாக, pH-ஐ ஒரு அலகு குறைத்தால், அதாவது $[H+]$-ஐ 10 மடங்கு அதிகரித்தால் S^{--} செறிவு 100 மடங்கு குறைகிறது. எனவே $[H+] = 10^{-1}$ அதாவது $pH = 1$ உள்ள கரைசலின் S^{--} செறிவு $[H+] = 10^{-9}$ அல்லது $pH = 9$ உள்ள கரைசலினுடையதைவிட $(10^8)^2$ மடங்கு குறைவாக இருக்கும்.

எனவே, ஒரு குறிப்பிட்ட சல்பைடு வீழ்படிவு அடையுமா, எந்த் அளவுக்கு வீழ்படிவடைகிறது என்பதை கரைசலின் pH பெருமளவிற்கு நிர்ணயிக்கிறது.

எடுத்துக்காட்டாக, pH குறைவாயுள்ளபோது அதாவது அமிலக் கரைசல்களில் குறைவான கரைதிறன் பெருக்கம் உள்ள சல்பைடுகளைத்தான் வீழ்படிவடையச் செய்ய இயலும். இந்த கரை திறன் பெருக்கத்தை விஞ்சுவதற்கு அமிலக் கரைசல்களில் உள்ள S^{--}செறிவு குறைவாயிருந்தாலும் போதுமானதா யுள்ளது. மறுதலையாக நடுநிலை அல்லது காரக் கரைசல்களில் கரைதிறன் பெருக்கம் அதிகமுள்ள சல்பைடுகளும், மிகக் குறைவான கரை திறனுள்ள சல்பைடுகளும் வீழ்படிவடைகின்றன. S^{--} அயனிகளால் வீழ்படிவடைதல் செய்யும்போது கரைசலின் pH தகுந்தவாறு சரிசெய்து எதிர் அயனிகளைப் பிரிக்கவேண்டும் என்பது புலப்படுகிறது.

தொகுதி III எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்வதிலும், III தொகுதியை IV, V தொகுதிகளிலிருந்து பிரிக்கவும் இக்

கருத்துதான் பயன்படுகிறது. தொகுதியை தற்போது ஒதுக்கி விட்டு (இத்தொகுதியை பிரிப்பது பகுதி 75-இல் ஆராயப்படும்) தொகுதி III, V எதிர் அயனிகளின் சல்பைடுகள் சிலவற்றின் கரைதிறன் பெருக்கங்களை ஒப்பிடலாம்.

	தொகுதி III	தொகுதி IV
மிக அதிகமாய் கரையும் சல்பைடுகள்	$SP_{MnS} = 1{\cdot}4 \times 10^{-15}$	$SP_{CdS} = 3{\cdot}6 \times 10^{-29}$
மிகக் குறைவாய் கரையும் சல்பைடுகள்	$SP_{ZnS} = 1{\cdot}2 \times 10^{-23}$	$SP_{CuS} = 8{\cdot}5 \times 10^{-45}$

தொகுதி IV சல்பைடுகள் தொகுதி III சல்பைடுகளைவிட குறைவான கரைதிறனுள்ளவை என்பது இந்த புள்ளி விவரங்களி லிருந்து தெரிகிறது. ஆகையால் அவைகளை pH குறைவாயுள்ள போது, அதாவது அமிலத்தன்மை மிகுந்த கரைசலில் வீழ்படி வடையச் செய்யலாம்.

பண்பறி ரீதியான முடிவுகளிலிருந்து இத்தொகுதிகளைப் பிரிப்ப தற்கும் II, I தொகுதிகளிலிருந்து இவைகளைப் பிரிப்பதற்கும் தேவையான pH-ஐ பருமனறி முறையில் கணக்கிடுவதற்குச் செல்வோம்.

முதலில் தொகுதி IV சல்பைடுகளை முழுவதும் வீழ்படிவடை யச்செய்யத் தேவைப்படும் pH-ஐ கணக்கிடலாம். இதற்கு CdS-ஐ முழுவதும் வீழ்படிவடையச் செய்யத் தேவைப்படும் pH-ஐ கணக் கிட்டால் போதும். ஏனென்றால் CdS முழுமையாக வீழ்படி வடையும்போது தொகுதி IV-இன் மற்ற சல்பைடுகள் இன்னும் முழுமையாக வீழ்படிவடைகின்றன. வீழ்படிவடையச் செய்ய H_2S-ஐ கரைசலினுள் செலுத்தினால் H_2S செறிவு அதன் கரைதிற னுக்குச் சமமாயிருக்கும்.சுமார் 1×10^{-1} M அறை வெப்ப நிலையில்.

ஆகையால், சமன்பாடு ஒன்றிலிருந்து (1)

$$[H^+]^2 \times [S^{--}] = 6{\cdot}8 \times 10^{-23} \times [H_2S] = 6{\cdot}8 \times 10^{-24} \qquad (3)$$

என்று கண்டுபிடிக்கலாம்.

சமன்பாடு (3)-ஐ தீர்த்தால்

$$[H^+] = \sqrt{\frac{6{\cdot}8 \times 10^{-24}}{[S^{--}]}} \qquad (4)$$

வீழ்படிவடைந்த Cd^{++} அயனிச் செறிவு 10^{-6} கி. அயனி/லிட்டருக்கு குறையும்போது வீழ்படிவடைதல் முழுமையாயுள்ளது எனக் கொண்டால்

$$S^{--} = \frac{SP_{CdS}}{[Cd^{++}]} = \frac{3\cdot6 \times 10^{-29}}{10^{-6}} = 3\cdot6 \times 10^{-23}$$ கி.அயனி/லிட்டர்

$[S^{--}]$-க்கு கண்டுபிடித்த மதிப்பை சமன்பாடு (4)-இல் புகுத்தினால்

$$[H^+] = \sqrt{\frac{6\cdot8 \times 10^{-24}}{3\cdot6 \times 10^{-23}}} = 0\cdot44$$ கி. அயனி/லிட்டர்

இந்த $[H^+]$-இல் $pH = -\log 0\cdot44 = -\bar{1}\cdot64 = 1 - 0\cdot64 = 0\cdot36$.

எனவே $pH \geqslant 0\cdot36$ உள்ளபோது Cd^{++}-ம் தொகுதி IV-இன் மற்ற எதிர் அயனிகளும் முழுமையாக வீழ்படிவடைகின்றன. H_2S-டன் நிகழும் வினைகாரணமாக H^+ அயனிகள் வெளிப்படுகின்றன. எனவே pH சீராக குறைகிறது. ஆகையால் நடைமுறையில் pH அதிகமாயுள்ளபோது வீழ்படிவடைதல் தொடங்கப்படுகிறது. அதாவது pH சுமார் 0·5 அல்லது $[H^+] = 0\cdot3$ கி.அயனி/லிட்டர் உள்ளபோது தொடங்கப்படுகிறது.

இச்சூழ்நிலையில் தொகுதி III எதிர் அயனிகளெல்லாம் கரைசலிலுள்ளன. இதை பின்வரும் கணக்கீட்டிலிருந்து தெரிந்து கொள்ளலாம்.

கரைசலில் Zn^{++} அயனி செறிவு 1×10^{-1} கி. அயனி/லிட்டர் இருக்கட்டும். $[H^+] = 0\cdot3$ கி. அயனி/லிட்டர் உள்ளபோது S^{--} செறிவு

$$[S^{--}] = \frac{6\cdot8 \times 10^{-24}}{0\cdot32} = 8 \times 10^{-23}$$ கி. அயனி/லிட்டர்

ஆகையால் அயனிப் பெருக்கம்

$$[Zn^{++}] \cdot [S^{--}] = 10^{-1} \times 8 \times 10^{-23} = 8 \times 10^{-24}$$

இது சிங்க் சல்பைடின் கரைதிறன் பெருக்கத்தை $(1\cdot2 \times 10^{-23})$ விட குறைவாயுள்ளதால் சிங்க சல்பைடும் தொகுதி III-இன் மற்ற

எல்லா சல்பைடுகளும் (அதிகமாகக் கரையும்) $pH = 0{\cdot}5$ உள்ள போது H_2S-ஆல் வீழ்படிவடைகின்றன. நீரில் கரையும் தொகுதி II, I எதிர் அயனிகளின் சல்பைடுகள் வீழ்படிவடைவதில்லை. ஆகையால் $pH = 0{\cdot}5$ உள்ளபோது தொகுதி IV எதிர் அயனிகளை H_2S-உடன் வினைப்படுத்தி தொகுதிகள் III, II, I-லிருந்து பிரித்துவிடலாம்.

தொகுதி IV எதிர் அயனிகளை பிரித்த பின்னர் கிடைக்கும் வடிநீரிலிருந்து தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் சல்பைடுகளை வீழ்படிவடையச் செய்யலாம். இதை நிகழ்த்த வேண்டிய pH-ஐ கணக்கிடலாம். தொகுதி III எதிர் அயனிகளை H_2S அல்லது $(NH_4)_2S$-ஆல் வீழ்படிவடையச் செய்யலாம். தொகுதி IV சல்பைடுகள் வீழ்படிவடைவதற்கான கணக்கீடே முந்தியதற்குப் பொருந்தும். ஆனால் இங்கு தொகுதி III-இன் மிக அதிகமாகக் கரையும் மாங்கனீஸ் சல்பைடிலிருந்து($SP = 1{\cdot}4 \times 10^{-15}$) தொடங்க வேண்டி உள்ளது. Mn^{++} செறிவு 10^{-6} கி. அயனி/லிட்டருக்கு குறையும்போது தொகுதி III எதிர் அயனிகள் முழுமையாக வீழ்படிவடைகின்றன என்று கொள்வோமானால் அப்போது S^{--} அயனிச் செறிவு

$$[S^{--}] = \frac{SP_{MnS}}{[Mn^{++}]} = \frac{1{\cdot}4 \times 10^{-15}}{10^{-6}} = 1{\cdot}4 \times 10^{-9}$$
கி. அயனி/லிட்டர்

எனவே, சமன்பாடு (4)-ஐ பயன்படுத்தினால்

$$[H^+] = \sqrt{\frac{6{\cdot}8 \times 10^{-24}}{[S^{--}]}} = \sqrt{\frac{6{\cdot}8 \times 10^{-24}}{1{\cdot}4 \times 10^{-9}}}$$
$$= 7 \times 10^{-8}$$ கி. அயனி/லிட்டர்

ஆகையால்,

$$pH = -\log 7 \times 10^{-8} = -(0{\cdot}8 - 8) = 7{\cdot}2$$

ஆகவே, கிட்டத்தட்ட நடுநிலைக் கரைசலில்கூட ($pH = 7{\cdot}2$) ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் தொகுதி III எதிர் அயனிகளை முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்யலாம் என்பது புலப்படுகிறது. இருப்பினும் அமிலம் இல்லாத கரைசல் மூலம் H_2S-ஐ செலுத்தி தொகுதி III எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்யலாம் என்பது பொருளல்ல. அமிலத்தை சேர்க்காவிட்டாலும் தொகுதி III உப்புக்கள் நீராற்பகுப்பின் காரணமாக அமிலத் தன்மை உள்ளவைகளாயுள்ளன என்பதை நினைவு கூறவேண்டும்.

மேலும் அமிலத்தன்மை உள்ளதாகவும், நீரில் கரைந்து அதன் pH-ஐ 4-க்கு தாழ்த்தக்கூடியதாகவும் உள்ளது. ஆகையால் தொகுதி IV-க்கு மாறாக தொகுதி III சல்பைடுகள் அறிய வேண்டிய கரைசலின் மூலம் H_2S-ஐ செலுத்தும்போது வீழ்படிவடைவதில்லை. அப்படி வீழ்படிவு உண்டானால் (ZnS) கரைசலில் H+ அயனிகள் உண்டாவதால் வீழ்படிவடைதல் முழுமையானதாயிராது.

$$Zn^{++} + H_2S \rightleftharpoons \downarrow ZnS + 2H^+$$

ஆகையால் தொகுதி III எதிர் அயனிகள் எல்லாவற்றையும் H_2S-ஆல் முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்ய நாம் முதலில் pH-ஐ 7·2-இல் அதற்கு மேல் நிலைநிறுத்தக்கூடிய தாங்கல் கலவை ஒன்றை சேர்க்க வேண்டும். வழக்கமாக பயன்படும் தாங்கல் கலவைகளில் $pH \approx 8-9$ உள்ள அம்மோனியம் தாங்கல் கலவைதான் இங்கு ஏற்றதாகும்.

H_2S-க்குப் பதில் தொகுதி III எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்ய $(NH_4)_2S$-தான் உகந்தது. இதுதான் தொகுதி III-இன் தொகுதி வினைப்பொருளாகும்.

தொகுதி II எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்வதிலுள்ளதுபோல் தொகுதி III எதிர் அயனிகளை $(NH_4)_2S$-ஆல் வீழ்படிவடையச் செய்வதிலும் அதற்குத் தேவைப்படும் pH $(NH_4)_2S$ கிட்டத்தட்ட முழுவதும் கரைசலில் நீராற்பகுப்பு அடைவதால் பெரும்பாலும் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftharpoons NH_4HS + NH_4OH$$

ஆகையால், $(NH_4)_2S$ கரைசல் உண்மையில் அம்மோனியாவையும் அம்மோனியம் உப்பையும் NH_4HS சமான அளவில் கொண்ட கலவையாகும். அதாவது அம்மோனியம் கார்பனேட்டு கரைசல்போல் இதுவும் $pH = 9{\cdot}25$ கொண்ட அம்மோனியம் தாங்கல் கலவையாகும். இந்த pH-இல் தொகுதி III எதிர் அயனிகள் எந்த அளவிற்கு முழுமையாக வீழ்படிவடைகின்றன என்று கண்டுபிடிக்கலாம். அப்போதுள்ள H+ செறிவு $5{\cdot}6 \times 10^{-10}$ கி. அயனி/லிட்டர். கரைசலிலுள்ள மிகையான $(NH_4)_2S$-இன் செறிவு 0·1 M எனக் கொள்வோம். இது கிட்டத்தட்ட முழுவதும்

நீராற்பகுப்பு அடைந்து NH_4HS-ஐ கொடுப்பதால் $[HS^-] = 0{\cdot}1$ கி. அயனி/லிட்டர் எனலாம். $[H^+]$, $[HS^-]$-ஆகியவற்றின் மதிப்புகளை ஹைட்ரஜன் சல்பைடின் K_2-விற்கான சமன்பாட்டில் புகுத்தினால்,

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{--}]}{[HS^-]} = \frac{5{\cdot}6 \times 10^{-10} \times [S^{--}]}{10^{-1}} = 1{\cdot}2 \times 10^{-15}$$

ஆகையால், $[S^{--}] = 2{\cdot}2 \times 10^{-7}$ கி. அயனி/லிட்டர்.

வீழ்படிவடைதலுக்குப் பின் கரைசலில் எஞ்சியிருக்கும் Mn^{++} அயனிகளின் செறிவைக் கண்டுபிடிக்கலாம்.

$$[Mn^{++}] = \frac{SP_{MnS}}{[S^{--}]} = \frac{1{\cdot}4 \times 10^{-15}}{2{\cdot}2 \times 10^{-7}} = 1{\cdot}2 \times 10^{-8} \text{ கி.அயனி/லிட்டர்}$$

ஆகையால், Mn^{++} வீழ்படிவடைதல் கிட்டத்தட்ட முழுமையடைகிறது. தொகுதி III-இன் மற்ற சல்பைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கம் இன்னும் குறைவாக இருப்பதால் (MnS-னுடையதைவிட) இந்த சல்பைடுகள் இந்த *pH-இல் இன்னும் முழுமையாக வீழ்படிவடைய வேண்டும். ஆகையால் தொகுதி III, IV-களைப் பிரிப்பதற்கும் தொகுதி III-ஐ தொகுதிகள் I, II-களிலிருந்து பிரிப்பதற்கும் இத்தொகுதிகளின் எதிர் அயனிகள் உண்டாக்கும் சல்பைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களிடையேயுள்ள வேறுபாடுதான் காரணமாகும். இவைகளைப் பிரிக்க தகுந்த முறையில் pH-ஐ சீர்செய்ய வேண்டியுள்ளது.

40. சல்பைடுகள் அமிலங்களுடன் வினைப்படுதல்

தொகுதி III, IV சல்பைடுகள் அமிலங்களுடன் வினைப்படுவதிலுள்ள வேறுபாடுகள் பகுப்பாய்வில் மிகுந்த முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளன. இவைகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களிடையே உள்ள வேறுபாடுகளும் இதைப் பொருத்துள்ளன.

ஒரு வீழ்படிவைக் கரைப்பதற்கு அதனுடைய ஒருவகை அயனிகளை பிணைத்துவிட வேண்டும். வீழ்படிவடைந்த உப்புக்களை

* தொகுதி III எதிர் அயனிகளை வினைப்பொருளால் வீழ்படிவடையச் செய்ய ஏற்ற நிபந்தனைகள் பகுதி 52-இல் மிகவும் விரிவாக ஆராயப்பட்டுள்ளன.

கரைக்க அமிலங்களை சேர்க்கவேண்டும். அமிலங்கள் கொடுக்கும் H^+ அயனிகள் உப்பின் நேர் அயனிகளுடன் சேர்ந்து வீரியமற்ற அமிலத்தை (குறைவாக பிரிகை அடைந்த) கொடுக்கின்றன.

வீரியமற்ற அமிலத்தின் உப்பின் வாய்பாடு MeA எனவும் அதைக் கரைக்கும் அமிலம் HX எனக் கொள்வோமானால் வீழ்படிவடைந்த உப்பை கரைக்கும் செயல்முறையை பின்வருமாறு விளக்கலாம்.

வீழ்படிவு கரைசல்

$$\begin{array}{lcccc} \mathrm{MeA} & \rightleftarrows & \mathrm{Me^+} & + & \mathrm{A^-} \\ & & & & + \\ \mathrm{HX} & \rightleftarrows & \mathrm{X^-} & + & \mathrm{H^+} \\ & & & & \uparrow\downarrow \\ & & & & \mathrm{HA} \end{array}$$

இவ்வினையில் தோன்றும் வீரியமற்ற அமிலம் HA இலேசாக பிரிகை அடைந்தாலும் வீழ்படிவு உண்டாகும்போது உண்டாகும் அதே அயனிகளை A^- இதுவும் கொடுக்கிறது. ஆகையால் இச் செயல்முறை மீளும் தன்மையுடையது. முடிவில் சமநிலையை அடைகிறது. நேர் அயனியின் $[A^-]$ செறிவு பின்வரும் இரு சமன்பாடுகளை ஒரே சமயத்தில் பூர்த்தி செய்யும்போது சமநிலை ஏற்படுகிறது என்பது தெளிவான கருத்து.

$$[\mathrm{Me^+}]\cdot[\mathrm{A^-}] = SP_{\mathrm{MeA}} \quad (1)$$

$$\frac{[\mathrm{H^+}]\cdot[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]} = K_{\mathrm{HA}} \quad (2)$$

சமன்பாடு (1)-ஐ தீர்த்து $[A^-]$-இன் மதிப்பை சமன்பாடு (2)-இல் புகுத்தினால்

$$[\mathrm{Me^+}]\cdot[\mathrm{HA}] = \frac{[\mathrm{H^+}]SP_{\mathrm{MeA}}}{K_{\mathrm{HA}}} \quad (3)$$

இவ்வினையின் அயனிச் சமன்பாடு

$$\mathrm{MeA} + \mathrm{H^+} \rightleftarrows \mathrm{Me^+} + \mathrm{HA}$$

ஒரு மோல் MeA விழ்படிவு கரையும்போது ஒரு கிராம் அயனி Me^+-ம் ஒரு மோல் HA-ம் கரைசலில் தோன்றுகின்றன என்பதை

இச் சமன்பாடு காட்டுகிறது. ஆகையால் அமிலத்தில் வீழ்படிவின் கரைதிறனை P (மோல்கள்/லிட்டரில்) என்று குறிப்பிட்டால் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$P = [Me^+] = [HA]$$

சமன்பாடு (3)-இன் படி.

$$P = \sqrt{\frac{[H^+] \cdot SP_{MeA}}{K_{HA}}} \qquad (4)$$

அமிலங்களில் சுமாராகக் கரையும் உப்புக்களின் கரைதிறன் (அ) உப்பின் கரைதிறன் பெருக்கம் அதிகரித்தால் (ஆ) தோன்றும் வீரியமற்ற அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி குறைவாயிருந்தால் (இ) கரைசலின் H^+ அயனிச் செறிவு அதிகரிக்கும்போது (அதாவது pH குறைந்தால்) அதிகரிக்கிறது.

சல்பைடுகள் உட்பட சுமாராகக் கரையும் எல்லா உப்புக்களுக்கும் இத் தொடர்புகள் பொருந்தும். தொகுதி III, IV எதிர் அயனிகளின் சல்பைடுகளை அதே செறிவுள்ள அமிலத்துடன் சேர்த்தால் ஒவ்வொரு தறுவாயிலும் குறைவான பிரிகை வீதம் உள்ள அதே சேர்மம் (H_2S) உண்டாகிறது. சல்பைடுகளின் பண்புகளில் உள்ள வேறுபாடுகள் அவைகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களில் உள்ள வேறுபாடுகளால் ஏற்படுவதாகும். தொகுதி IV சல்பைடுகளின் (பகுதி 39) கரைதிறன் பெருக்கங்கள் தொகுதி III சல்பைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களைவிட மிகவும் குறைவாக இருப்பதால் முந்தியவைகள் அமிலங்களில் மிகவும் எளிதாக கரையும் என்று எதிர்பார்க்கலாம். ஆனால் உண்மையில் தொகுதி III சல்பைடுகள் நீர்த்த அமிலங்களில் (HCl, H_2SO_4) எளிதில் கரைகின்றன. தொகுதி IV சல்பைடுகள் கிட்டத்தட்ட அமிலங்களில் கரைவதில்லை எனலாம். எனவே, தொகுதி IV சல்பைடுகள் மிகச் சிறிய அளவு S^{--} அயனிகளை கரைசலுக்கு கொடுக்கின்றன. மிகச் சிறிய அளவு H_2S தோன்றும்போது சமநிலை ஏற்படுகிறது. அதாவது ஒதுக்கத்தக்க அளவு சல்பைடு கரைந்துள்ளபோது, ஆனால் தொகுதி III சல்பைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள் மிகவும் அதிகமாக உள்ளன. எனவே இத்தறுவாயில் அதிகமான H_2S தோன்றுகிறது. போதுமான அளவு அமிலம் இருந்தால் வீழ்படிவு முழுவதும் கரைகிறது. H_2S வாயுவாக நீக்கப்படுவதால் இது மேலும் தீவிரமாகிறது. இவ்விளக்கம் முழுவதும் கணக்கீட்டால் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது.

ஹைட்ரஜன் சல்பைடு சில படிகளில் பிரிகையடைவதால் அமிலங்களில் சல்பைடுகளின் கரைதிறன் பற்றிய கணக்கீடுகள் சிக்கலாயுள்ளன. அமிலங்களில் சல்பைடுகள் கரையும்போது S^{--} அயனிகள் H^+ அயனிகளுடன் சேரும் பின்னேக்கிய வினையும் படிப்படியாக நடக்கும் இயல்புடையது. முதலில் HS^- அயனிகள் தோன்றுகின்றன. இவைகள் H^+ அயனிகளுடன் சேர்ந்து பிரிகையடையாத H_2S மூலக்கூறுகள் ஓரளவு உண்டாகின்றன. இந்த இரண்டு வினைகளின் வினைபொருள்கள் தோன்றுவதை கணக்கிலெடுத்துக்கொண்டால் நான்கு அடுக்கு சமன்பாடு ஒன்று அமிலங்களில் சல்பைடுகள் கரைவது பற்றிய கணக்கீட்டில் கிடைக்கிறது. இச்சமன்பாட்டை தீர்ப்பது எளிது அல்ல. இருப்பினும் வீழ்படிவின் கரைதிறன் பெருக்கம் குறைவாயிருந்தால் அதையொத்த வீரியமற்ற அமிலத்தின் K_1, K_2-ஐ விட மிகவும் அதிகமாயிருந்தால் (இந்த எடுத்துக் காட்டிலுள்ளதுபோல்) எல்லா HS^- அயனிகளும் கிட்டத்தட்ட முழுவதும் H_2S-ஆக மாறி விடுகின்றன என்றெண்ணிக்கொள்வதில் மிகுந்தபிழை ஏற்படாது என்று கணக்கீடுகள் காட்டுகின்றன. அதாவது இந்த வினை

$$MeS + 2H^+ \rightleftharpoons Me^{++} + H_2S$$

இந்தக் கருத்துடன் பின்வரும் சமன்பாட்டால் சல்பைடின் கரைதிறனை கணக்கிடலாம்.

$$\frac{[H^+]^2 \cdot [S^{--}]}{[H_2S]} = K_{H_2S}$$

அல்லது

$$[H_2S] = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{--}]}{K_{H_2S}} \qquad (5)$$

இங்கு

$$K_{H_2S} = K_1 \times K_2 = 6{\cdot}8 \times 10^{-23} \text{ (பகுதி 39-ஐ பார்)}$$

S^{--} நேர் அயனிகள் Me^{++} எதிர் அயனிகள் ஆகியவற்றின் செறிவுகள் சமன்பாட்டால் தொடர்பு கொண்டுள்ளன.

$$[Me^{++}] \cdot S^{--}] = SP_{MeS}$$

$[S^{--}]$-க்கு இச்சமன்பாட்டை தீர்த்து அம்மதிப்பை சமன்பாடு (5)-இல் புகுத்தினல்

$$[Me^{++}] \cdot [H_2S] = \frac{[H^+]^2 \cdot SP_{MeS}}{K_{H_2S}} \qquad (6)$$

இவ் வினையின் சமன்பாடு

$$MeS + 2H^+ = Me^{++} + H_2S$$

ஒரு மோல் MeS வீழ்படிவை கரைக்க இரண்டு கிராம் அயனிகள் H^+ தேவைப்படுகின்றன என்பதை (அதாவது HCl போன்ற வீரிய அமிலம் இரண்டு மோல்கள்) காட்டுகிறது. இதனுல் ஒரு கிராம் அயனி Me^{++}-ம் ஒரு மோல் H_2S-ம் உண்டா கின்றன. ஆகையால் கரைப்பான் அமிலத்தின் ஆரம்பச் செறிவை C என்று குறிப்பிட்டால் பின்வரும் சமன்பாட்டை எழுதலாம்.*

$$P = [Me^{++}] = [H_2S] \text{ மேலும் } [H^+] = C - 2P$$

$[Me^{++}]$, $[H_2S]$, $[H^+]$ ஆகியவற்றின் மதிப்புகளை சமன்பாடு (6)-இல் புகுத்திஞல்

$$P^2 = (C-2P)^2 \frac{SP_{MeS}}{K_{H_2S}}$$

சமன்பாட்டின் இரு பக்கங்களுக்கும் வர்க்கமூலம் எடுத்து P-ஐ பெற தீர்த்தால்

$$P = \frac{C\sqrt{\frac{SP_{MeS}}{K_{H_2S}}}}{2\sqrt{\frac{SP_{MeS}}{K_{H_2S}}} + 1}$$

பின்னர் சமன்பாட்டின் வலது பக்கத்தின் பகுதியையும் விகுதியையும் $\sqrt{\frac{SP_{MeS}}{K_{H_2S}}}$ -ஆல் வகுத்தால்

$$P = \frac{C}{2 + \sqrt{\frac{K_{H_2S}}{SP_{MeS}}}} \qquad (7)$$

* H_2S ஆவியாவது இங்கு ஒதுக்கப்பட்டுள்ளது. சமநிலையில் கரைசல் H_2S-ஆல் பூரித நிலை அடையாதிருக்கும் அளவுக்கு அமிலம் இருந்தால் இது ஏற்றுக்கொள்ளத்தக்கது (அதாவது H_2S 0·1 மோல்/லிட்டர்-க்கு குறைவாய் தோன்றிஞல்)

சமன்பாடு (7)-லிருந்து பின்வரும் முடிவுகளைப் பெறலாம் :

1. MeS-இன் கரைதிறன் பெருக்கம் K_{H_2S}-ஐ விட அதிகமாயிருந்தால் (பெரும்பாலான தொகுதி III சல்பைடுகளுக்கு இது பொருந்தும்) வர்க்கமூலத்தின் குறியில் உள்ளதன் அளவு சிறியதாயிருக்கும். அத்தறுவாயில் சல்பைடின் கரைதிறன் வினையின் சமன்பாடுடன் ஒத்த அதிகப்பட்ட மதிப்பான $c/2$-ஐ நெருங்கும்.*

2. மறுதலையாக MeS-இன் கரைதிறன் பெருக்கம் K_{H_2S}-ஐ விட குறைவாயிருந்தால் (தொகுதி IV சல்பைடுகளுக்குள்ளது போல்) இப்பின்னத்தின் பகுதி (சமன்பாட்டின் வலது பக்கம்) அதிகமாயிருந்தால் P மிகவும் குறைவாயுள்ளது.

இது அட்டவணை 13-ஆல் விளக்கப்படுகிறது. சமன்பாடு 7-ஐக் கொண்டு கணக்கிடப்பட்ட முடிவுகளை இது கொடுக்கிறது.

சமன்பாடு 7 தோராயமானதாயிருந்தபோதிலும் கணக்கிடப்பட்ட முடிவுகளும் சோதனைமூலம் பெறப்பட்ட முடிவுகளும் முழுமையாக ஒத்துள்ளன என்பதை அட்டவணை 13 காட்டுகிறது. சல்பைடுகளின் கரைதிறன் (HCl-இல்) அவைகளின் கரை திறன் பெருக்கங்களால் எப்படி மாற்றமடைகின்றன என்பதை அட்டவணை 13 விளக்குகிறது.

அமிலத்தில் சல்பைடின் கரைதிறன் பற்றிய கணக்கீடு அமிலத்தின் தொடக்க செறிவைவிட சமநிலையில் உள்ள H^+ அயனிச் செறிவை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது. இக்கணக்கீட்டால் பெறப்படும் சமன்பாடு பின்வருமாறு:

$$P = \sqrt{SP_{MeA}\left(\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2}\right)} \qquad (8)$$

S^{--} அயனிகள் H^+ அயனிகளால் படிப்படியாக பிணைக்கப்படுவது இதை தருவிப்பதில் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளப்பட்டுள்ளது. இருப்பினும் வினைத்திறன் குணகங்களை சேர்த்துக் கொள்ளாததால் இந்த சமன்பாடு சரியானதல்ல. மேலும் தேவைப்படும் சல்பைடின் கரைதிறன்போல் சமநிலையிலுள்ள H^+

* ஒரு மோல் MeS-ஐ கரைக்க 2 மோல்கள் HCl தேவைப்படுகின்றன. ஆகையால் c மோல்கள் அமிலம் முழுவதும் பயன்பட்டால் $c/2$ மோல்கள் சல்பைடு கரையும்.

அயனிச் செறிவு தெரிவதில்லை- எனவே, இச்சமன்பாட்டை பயன் படுத்துவது எளிதல்ல.

மேலே ஆராயப்பட்ட தொடர்புகள் சல்பைடுகளுக்கு மட்டு மல்லாமல் மற்ற சுமாராகக் கரையும் மின்பகுளிகளுக்கும் பொருந்தும், சான்றுக மக்னீசியம் ($SP=5\times10^{-12}$), மாங்கனீஸ் ($SP=4\times10^{-14}$), ஃபெரஸ் இரும்பு ($SP=4{\cdot}8\times10^{-16}$) ஆகியவற் றின் ஹைட்ராக்சைடுகள் வீரியமற்ற காரம் NH_4OH உண்டா வதன் காரணமாக அம்மோனியம் உப்புக்களில் எளிதில் கரை கின்றன என்று பகுதி 28-இல் கூறப்பட்டுள்ளது. இருப்பினும் $Fe(OH)_3(SP=3{\cdot}8\times10^{-38})$ அலுமினியம், குரோமியம் ஆகியவற் றின் ஹைட்ராக்சைடுகள் மிகக் குறைவான கரைதிறன் பெருக்கங் களைக் கொண்டுள்ளதால் அம்மோனியம் உப்புக்களில் கரைவதில்லை. தொகுதி III எதிர்அயனிகளை உப தொகுதிகளாகப் பிரிப்பதில் இக்கருத்து பயன்படுகிறது.

அட்டவணை 13.

0·1 N HCl-இல் சில சல்பைடுகளின் கரைதிறன்கள்
(சமன்பாடு 7-ஆல் கணக்கிடப்பட்டவை)

சல்பைடின் வாய்பாடு	கரைதிறன் பெருக்கம் *	சல்பைடின் கரைதிறன் P	
		மோல்கள்/லிட்டர்	அதிகபட்ச கரைதிறன் % ($c/2$)
MnS	$1{\cdot}4\times10^{-15}$	5×10^{-2}	100
FeS	$3{\cdot}7\times10^{-19}$	$4{\cdot}97\times10^{-2}$	99·4
ZnS	$1{\cdot}2\times10^{-23}$	$2{\cdot}28\times10^{-2}$	45·6
$NiS\alpha$	3×10^{-21}	$4{\cdot}65\times10^{-2}$	93·0
$NiS\nu$	2×10^{-28}	7×10^{-4}	1·4
$CoS\alpha$	7×10^{-23}	$3{\cdot}3\times10^{-2}$	66·0
$CoS\beta$	2×10^{-27}	$5{\cdot}4\times10^{-4}$	1·1
CdS	$3{\cdot}6\times10^{-29}$	$7{\cdot}2\times10^{-5}$	0.14
PbS	$1{\cdot}1\times10^{-29}$	$4{\cdot}0\times10^{-5}$	0·08
CuS	$8{\cdot}5\times10^{-45}$	$1{\cdot}1\times19^{-12}$	2·10

நிக்கல், கோபால்ட் சல்பைடுகளின் P, SP மதிப்புகள் அதிக மாகக் கரையும் படிவங்களுக்கிற்கும் ($NiS\alpha$, $COS\alpha$) குறைவாகக்

கரையும் படிவங்களுக்கும் ($NiS\nu$, $CoS\beta$) கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. பிற்சேர்க்கை IV பார்.

இருப்பினும், ஹைட்ராக்சைடை அம்மோனியம் உப்பிற்குப் பதில் அமிலத்துடன் சேர்த்தால் எளிதில் கரைகிறது. ஏனென்றால் வினையின் காரணமாக நீர் உண்டாகிறது. நீர் NH_4OH-ஐவிட மிகக் குறைவாக பிரிகை அடைகிறது.

சல்பைடுகள் வெவ்வேறு கரைப்பான்களில் வேறுபட்ட முறையில் வினைப்படுகின்றன. சான்றாக தொகுதி IV சல்பைடுகள் HCl-இல் கரைவதில்லை. ஆனால் HNO_3-டன் சூடு செய்யும்போது எளிதில் கரைகின்றன. இது S^{--} அயனிகளை பின்வருமாறு ஆக்சிஜனேற்றம் செய்கிறது:

$$3\,S^{--} + 2\,NO_3^{-} + 8\,H^{+} \rightleftharpoons 3\,S + 2\,NO + 4\,H_2O$$

இவ் வினையின் சமநிலை மாறிலி மிகக் குறைவாயுள்ளது. ஆகையால் H^+ அயனிகளுடன் சேர்ந்து நீக்கப்படாத அளவுக்கு S^{--} அயனிகளின் செறிவு இருந்தபோதிலும் அவைகள் ஆக்சிஜனேற்றமடைகின்றன. எனவே, தொகுதி IV சல்பைடுகள் HCl, HNO_3-களால் அடையும் விளைவுகள் வேறுபட்டுள்ளன. ஏனென்றால் S^{--} அயனிகளை நீக்கும் வினைகளின் சமநிலை மாறிலிகளும் மாறுபட்டுள்ளன.

அமிலங்களில் வீழ்படிவுகளின் கரைதிறன் H^+ அயனிச் செறிவால் எப்படி மாறுபடுகின்றன என்று முன்பே ஒரு தடவைக்கு மேல் கண்டோம். சான்றாக $KHC_4H_4O_6$, $BaBrO_4$, CaC_2O_4 ஆகியவை வீரிய அமிலங்களில் (கனிம) கரைகின்றன. ஆனால் வீரியமற்ற அமிலங்களில் (அசிட்டிக்) கிட்டத்தட்ட கரைவதில்லை. வீரியமற்ற அமிலங்கள் குறைவான H^+ அயனிச் செறிவை கொண்டுள்ளன என்பது நோக்கத்தக்கது. இத்தகைய விளைவுகளை பின்னர் காண்போம்.

வீழ்படிவின் கரைதிறன் பெருக்கம் குறைவாயுள்ளபோது அல்லது K_{HA} அதிகமாயுள்ள போதுதான் நடைமுறையில் இக் குணகம் விளைவு ஏற்படுத்தக்கூடியதாயுள்ளது என்பதை குறிப்பிட வேண்டும். சான்றாக $BaCrO_4$ போலல்லாது ($SP = 2{\cdot}4 \times 10^{-10}$), $SrCrO_4$ ($SP = 3{\cdot}6 \times 10^{-5}$) அசிட்டிக் அமிலத்திலும் வீரிய அமிலங்களிலும் கரைகிறது. அதேபோன்று கரைதிறன் பெருக்கங்கள் ஒத்திருந்த போதிலும் கால்சியம் ஆக்சலேட் (CaC_2O_4) அசிட்டிக்

அமிலத்தில் கரைவதில்லை. ஆனால் கால்சியம் கார்பனேட் எளிதில் கரைகிறது. ஏனென்றால் கார்போனிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலிகள் ஆக்சாலிக் அமிலத்தினுடையவைகளைவிட மிகக் குறைவாக உள்ளன.

41. கூழ் அமைப்புகள்

வீழ்படிவடைதல் செயல்முறையை ஆராய்வது முழுமையடைய வேண்டுமானால் கூழ் அமைப்புகள் தோன்றுவதையும் நாம் சிந்திக்க வேண்டும். அத்தகைய கரைசல்கள் உண்டாவதால் சில சுமாரான கரைதிறன் உடைய பொருள்களை (2-ம் தொகுதி III சல்பைடுகள்) கரைசலிலிருந்து வடிகட்டி பிரிக்க முடியாது. எனவே இந்த செயல்முறை முழுவதினுடைய நோக்கம்—அயனியைப் பிரித்தல்—நிறைவேறாது போய்விடும்.

இதைத் தவிர்க்க கூழ்க் கரைசல் உண்டாவதைத் தடுக்கவும், உண்டானால் கரைசலாக மாற்றவும் சில ஏற்பாடுகள் செய்ய வேண்டியுள்ளது. இந்த நடவடிக்கைகளை விளக்க கூழ்க் கரைசல்களின் இயல்புகளையும், அவைகளின் மிக முக்கியமான பண்புகளையும் (பகுப்பாய்வு வேதியியல் தொடர்புள்ள) மறு ஆய்வு செய்வோம்.

ஒரு பொருளின் நுண்ணிய துகள்கள் மற்றொரு பொருளில் சீராக பரவியிருந்தால் அதை பிரிகை அமைப்பு (disperse system) என்கிறோம். இந்த அமைப்பில் பரவியுள்ள நுண்ணிய துகள்களுக்கு பொதுவாக பிரிகை நிலைப்பொருள் (disperse phase) என்று பெயர். எந்த பொருளில் இவைகள் பரவியுள்ளனவோ அதைப் பிரிகை ஊடகம் (disperse medium) என்கிறோம். பிரிகை அமைப்புகள் முதன்மையாக அவைகளின் பிரிகை வீதத்திலும் துகள்களின் பருமனிலும் வேறுபட்டுள்ளன. துகள்கள் சிறியவைகளாயிருந்தால் பிரிகை வீதம் அதிகமாயிருக்கும். அல்லது எதிர்மாறாக பிரிகை நிலைப்பொருளின் துகள்கள் 100 mμ*-ஐ விட பெரிதாயிருந்தால் பிரிகை அமைப்பை தொங்கல் (suspension) என்கிறோம் (துகள்கள் திண்மமாயிருந்தால்). துகள்கள் திரவமாயிருந்தால் அது பால்மம் (emulsion) எனப்படும். நீரில் தொங்கிக் கொண்டிருக்கும் களிமண் துகள்கள் அடங்கிய கரைசல் தொங்கலுக்கு ஒரு உதாரணமாகும்; கொழுப்பின் நுண்ணிய துகள்கள் தொங்கிக்கொண்

---

* mμ என்பது மில்லி மைக்ரானின் (millimicron) குறியீடாகும். அல்லது 0·000001 மி. மீ. ஆகையால் 100 mμ=0·0001 மி.மீ.

டிருக்கும் அமைப்பான பாலை பால்மத்திற்கு எடுத்துக்காட்டாகக் கொள்ளலாம்.

பிரிகை அமைப்புகளிலுள்ள துகள்களின் பருமன் 100mμ-க்கும் 1mμ-க்கும் இடைப்பட்டிருந்தால் அவைகள் கூழ்க் கரைசல்கள் (colloidal solutions) அல்லது கரைசால்கள் (sols)* எனப்படும். துகள்களின் பருமன் 1mμ-க்கு குறைவாயிருந்தால் அவைகள் உண்மைக் கரைசல்கள் அல்லது கரைசல்கள் எனப்படும்.

உண்மைக் கரைசல்களில் பிரிகையடைந்த துகள்கள் கரைந்த பொருள்களின் தனி மூலக்கூறுகளாகவோ அல்லது அயனிகளாகவோ இருக்கும். எந்த அளவுக்கு அவைகள் உருப்பெருக்கம் அடைந்தாலும் அவைகளைக் காண இயலாது. ஆகையால் அத்தகைய கரைசல்கள் முழுமையாக ஒரு படித்தானவை. மாறாக தொங்கல்களும், பால்மங்களும், கூழ்க் கரைசல்களும் (இவைகளிலுள்ள பிரிகையடைந்த துகள்கள் பல மூலக்கூறுகளைக் கொண்டுள்ளன)** தனிப்பட்ட பல்லின இயல்புடையவை. சான்றாக தொங்கல்கள் அல்லது பால்மங்களின் பல்லினத் தன்மையின் முதல் அடையாளம் அவைகளின் ஒளியைப் புகவிடாத அல்லது கலங்கல் தன்மையாகும். இந்த பல்லினத் தன்மை தொங்கல்களையும் பால்மங்களையும் நுண்நோக்கியால் ஆராயும்போது இன்னும் தெளிவாகிறது. அப்போது பிரிகையடைந்த தனித்துகள்களை காண இயலும்.

கூழ்மக் கரைசல்களின் துகள்களை (தொங்கல்கள், பால்மங்கள் ஆகியவற்றின் துகள்களைவிட சிறியவை) சாதாரண நுண்நோக்கியால் காண இயலாது. இருப்பினும் பல தறுவாய்களில் இவைகளை மேனிலை நுண்நோக்கியால் (ultramicroscope) காண இயலுகிறது. மேனிலை நுண்நோக்கியில் பொருள் பக்கத்திலிருந்து ஒளிபெறச்

---

* சரியாகச் சொல்லப்போனால் இந்த பிரிகை அமைப்புகளை கூழ்மக் கரைசல்கள் என்பது சரியாகாது. காரணம் என்னவென்றால் தற்கால கொள்கைப்படி ஆற்றலியல் ரீதியாக நிலைத் தன்மை பெற்ற பிரிகை அமைப்புகள்தான் கரைசல்கள் என்று வகைப்படுத்தப்பட்டுள்ளன. பின்னர் காட்டப்படுவதுபோல் கரைசால்கள் கிட்டத்தட்ட நிலையற்ற அமைப்புகள்தான். இருப்பினும் இச்சொல் வழக்கமாக பயன்படுவதால் நாம் இதை கரைசால்கள் என்பதுடன் சேர்த்து பயன்படுத்தலாம்.

** புரொட்டீன், ஸ்டார்ச் முதலிய பலபடிப்பொருள்களின் (polymeric substances) மூலக்கூறுகள் மிகப் பெரிதாயிருப்பதால் இவைகளின் கரைசல்கள் கூழ்ம அமைப்புகளின் எல்லாப் பண்புகளையும் பெற்றுள்ளன. ஆகையால் இத்தகைய கரைசல்களின் கூழ்மத் துகள்கள் தனிப்பட்ட பலபடி மூலக்கூறுகளாகும்.

செய்யப்படுகிறது (illuminated), ஆனால் சாதாரண நுண்நோக்கியில் ஒளி கீழிருந்து வருகிறது. ஆகையால் ஒளி பார்ப்பவரின் கண்ணை நேரடியாக வந்தடைவதில்லை, புலம் இருட்டாக தோற்றமளிக்கிறது. கூழ்மக் கரைசலை மேனிலை நுண்நோக்கியால் பார்க்கும்போது பிரிகையடைந்த துகள்கள் படுகதிரை சிதரச் செய்து கண்ணுக்குத் தெரியும்படிச் செய்கிறது. அவைகள் கண்டபடி தொடர்ந்து திரிகின்ற (பிரிவுனியன் இயக்கம் Brownian movement) பிரகாசமான புள்ளிகளாகத் தோன்றுகின்றன.

கூழ்மத் துகள்கள் சாதாரணத் தாள் அல்லது களிமண் வடிகட்டிகளிலுள்ள துவாரங்களின் மூலம் எளிதில் சென்றுவிடுகின்றன. (தொங்கல்களிலும் பால்மங்களிலும் உள்ள பெரிய துகள்கள் இவைகள் மூலம் செல்ல மாட்டா). ஆகையால் கூழ்மக் கரைசலின் பிரிகை நிலைப் பொருளை பிரிகை ஊடகத்திலிருந்து இந்த வடிகட்டிகளால் பிரிக்க இயலாது. இருப்பினும் கூழ்மக் கரைசலின் பிரிகை நிலைப்பொருளின் துகள்கள் புகுந்து செல்ல முடியாத அளவு சிறிய துவாரங்கள் உள்ள சவ்வுகள் (membranes) உள்ளன. கொல்லாய்டன் (Colloidon), வரைதோல் (parchment) அல்லது செல்லுலாய்டு போன்றவைகள் உதாரணங்கள். உண்மைக் கரைசல்களிலுள்ள கரைபொருளின் துகள்கள் (மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள்) இந்த சவ்வுகளின் மூலமும் புகுந்து செல்லும்.

கூழ்மக்கரைசல்களை தயாரிக்க பெரிய துகள்களை கூழ்மத்துகள்களின் பருமனுக்கு (கூழ்ம எந்திரம் (Colloid mill) எனப்படும் கருவியைக் கொண்டு) பகுக்கவேண்டும்.

கூழ்மக் கரைசல்களை தயாரிக்க இந்த பிரிகை முறைகளுக்குப் பதில் சுருங்கல் முறைகளையும் (condensation) பயன்படுத்தலாம். இதில் பொருளின் மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள் கவர்ச்சியால் ஒன்று கூடி கூழ்மத் துகள்கள் உண்டாகின்றன. சுமாரான கரைதிறன் உள்ள பொருள்கள் தோன்றக்கூடிய வினைகளில் இது நிகழ்கிறது. துகளின் பருமன் மேலே குறிப்பிட்ட அளவை (1—100mμ) அடைந்தவுடன் துகளின் வளர்ச்சி நின்றுவிடும் வகையில் சோதனையின் நிபந்தனைகள் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்டிருந்தால் வீழ்படிவிற்குப்பதில் கூழ்மம் கிடைக்கிறது.*

கூழ்மங்கள் (colloids) எனப்படும் ஒருவகை பொருட்களால் தான் கூழ்மக் கரைசல்கள் தரப்படுகின்றன. இவைகள் அத்தகைய

* கரைசலில் வினைப்படும் பொருள்களின் செறிவு போதுமான அளவிற்கு குறைவாயிருப்பது அதுபோன்ற ஒரு நிபந்தனைக்கான எடுத்துக் காட்டாகும்.

கரைசல்களை கொடுக்க இயலாத படிகப் பொருள்களிலிருந்து (crystalloid) வேறுபட்டவை என்று முன்பெல்லாம் எண்ணப் பட்டது. இருப்பினும் மாதிரிப் படிகப் பொருள்களான NaCl போன்றவைகளின் கூழ்க் கரைசல்களையும் தகுந்த சூழ்நிலையில் பெறமுடியும் என்று நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது. ஆகையால் கூழ்மங்கள் படிகப்பொருள்கள் வேறுபட்ட வகைப் பொருள்கள் என்பதை விட கூழ்மங்கள் படிகப்பொருள்கள் ஆகிய நிலைகளில் பொருள்கள் உள்ளன என்று நாம் கூறுவது பொருத்தமானதாகும்.

பிரிகையடைந்த துகள்கள் சேர்ந்து திரளுவதால் பெரிய துகள்கள் உண்டாகி புவியீர்ப்பின் காரணமாக படியாமலிருந்தால் தான் கூழ்மக் கரைசல் நிலைத்தன்மை உள்ளதாயிருக்கும். இருப் பினும் கூழ்மக் கரைசல்களில் அத்தகைய வளர்ச்சி ஏற்படக் காரணமான விசைகளும் உள்ளன, துகள்கள் மோதும்போது ஒன்று சேருவதற்கு மூலக்கூறுகளிடைப்பட்ட அந்த விசைகள் காரணமாயுள்ளன. திரவத்திற்கும் துகள்களுக்கும் இடையே தொடர்பு கொள்ளும் பரப்பை குறைக்கக்கூடிய திரவத்தின் புறப் பரப்பு விசையும் அதே முறையில் செயல்படுகிறது. ஒரு குறிப் பிட்ட மொத்த கனஅளவு கொண்ட துகள்களின் மொத்த பரப்பு துகள்களின் பருமன் அதிகரிக்கும்போது குறைகிறது.

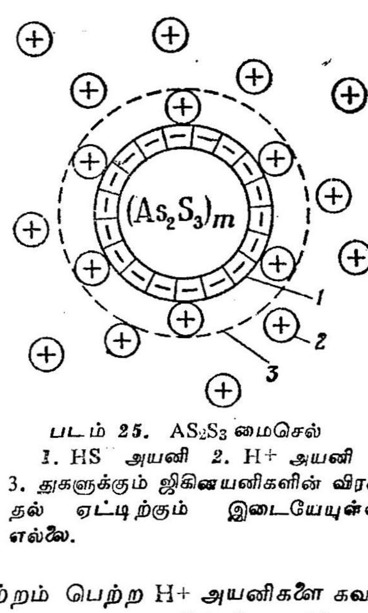
இதை ஒரு எளிய கணக்கீட்டால் எளிதில் காட்டலாம். 1 செ. மீ. விளிம்புள்ள ஒரு கன சதுரத்தின் புறப்பரப்பு 6. செ.மீ.^{2} இதை 0·1 செ.மீ. விளிம்புள்ள கன சதுரங்களாக பகுத்தால் அவை களின் மொத்த புறப்பரப்பு (10^3 கன சதுரங்கள்) $6 \times 0{\cdot}1^2 \times 10^3 =$ 60 செ.மீ.^{2} அல்லது முந்தியதைப் போன்று 10 மடங்கு அதிகமா யுள்ளது. கூழ்மத் துகள்களின் பருமனளவிற்கு பகுக்கப்பட்ட கன சதுரங்களின் ஓரம் 0·0001 மி.மீ. அல்லது 0·00001 செ.மீ. இருக்கும். இவைகளின் மொத்த புறப்பரப்பு 600000 செ.மீ.^{2}

இப்படியெல்லாம் இருந்த போதிலும் மாதிரி கூழ்மக் கரை சல்கள் வீழ்படிவை உண்டாக்காமல் நெடுநேரம் இருக்க முடியும். எனவே கூழ்மத் துகள்கள் பிணைவு அடைவதை தடுக்கும் சில குண கங்கள் உள்ளன என்பதை இது தெளிவாகக் காட்டுகிறது.

கூழ்மத் துகள்களின் ஒத்த மின்னேற்றத் தன்மை அத்தகைய ஒரு குணகமாகும். இதனால் துகள்கள் ஒன்றையொன்று விலக்கு கின்றன. இவைகள் ஒன்று சேர்ந்து திரள்வது தடுக்கப்படுகிறது.

கூழ்மக் கரைசல்களின் மூலம் மின்சாரத்தை செலுத்தும் போது ஏற்படும் விளைவு துகள்களுக்கு மின்னேற்றம் இருப்பதை நிரூபிக்கிறது. உலோகங்கள், உலோக சல்பைடுகள் போன்ற கூழ்மக் கரைசல்களின் துகள்கள் நேர்மின்முனை நோக்கி நகர்கின்றன. அதாவது அவைகள் எதிர் மின்னேற்றம் பெற்றவை. உலோக ஹைட்ராக்சைடுகள் போன்ற மற்ற கூழ்மக் கரைசல்கள் எதிர்மின் முனை நோக்கி நகர்வதால் அவைகள் நேர்மின்னேற்றம் பெற்றவை என்பது தெளிவாகிறது.

பெரும்பாலான கூழ்மத்துகள்கள் கரைசலிலிருந்து அயனிகளை பரப்புக் கவர்ச்சியால் பெறுவதால் அவைகளுக்கு மின்னேற்றம் உண்டாகிறது. துகள்களில் உள்ள ஒரு தனிமத்தின் அயனிகளே வழக்கமாக அப்படி பரப்புக் கவர்ச்சி அடைகின்றன. சான்றாக H_2S ஆர்சனேட் கரைசலுடன் (ஆர்சினியஸ் அமிலத்தின் உப்பு) வினைப்படுவதால் தோன்றும் As_2S_3-இன் கரைசால் துகள்கள் ஒவ்வொன்றும் மிகுந்த எண்ணிக்கையில் AS_2S_3 மூலக் கூறுகளைக் கொண்டிருக்கும். இத்துகள்கள் கரைசலிலிருந்து ஒரு குறிப்பிட்ட (n) எண்ணிக்கையுள்ள HS^- அயனிகளை பரப்புக் கவர்ச்சி செய்வதால் எதிர் மின்னேற்றத்தை பெறுகின்றன. இந்த எதிர் மின்னேற்றத் துகள்கள் கரைசலிலிருந்து ஒத்த (n) அளவு நேர் மின்னேற்றம் பெற்ற H+ அயனிகளை கவர்கின்றன; இவைகளில் சில (x) துகளுக்கு அருகில் திரவ நிலைமையில் விரவல் ஏட்டில் உள்ளன; எஞ்சியவை துகளின் பரப்பில் ($n—x$)கவர்ச்சி அடைந்து துகளோடு நகர்கின்றன. எனவே, ஆர்சினியஸ் சல்பைடு கூழ்ம மைசெல்களின் அமைப்பை (விரவல் அடுக்கின் H+ ஜிகினயனிகளால் (gegenions) நடுநிலைப்படுத்தப் படும் மின்னேற்றம் பெற்ற கூழ்மத்துகள்கள்) பின்வருமாறு விளக்கலாம்.



படம் 25. AS_2S_3 மைசெல்
1. HS அயனி 2. H+ அயனி
3. துகளுக்கும் ஜிகினயனிகளின் விரவுதல் ஏட்டிற்கும் இடையேயுள்ள எல்லை.

துகள்

$$\{(AS_2S_3)_m nHS^-, (n-x)\ H^+\}xH^+$$

கரு

மைசெல்

படம் 25–இல் AS_2S_3 மைசெல் அமைப்பு காட்டப்பட்டுள்ளது. அதே மாதிரி சிறிது மிகையாக KI கொண்டுள்ள கரைசலிலுள்ள AgI மைசெல்கள் பின்வரும் அமைப்பை கொண்டுள்ளது.

$$\{(Ag\ I)_m\ nI^-, (n-x)\ K^+\}\ xK^+$$

அதே கரைசாலை மிகையான $AgNO_3$-இல் தயாரித்தால் மைசெல்களை பின்வரும் வாய்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$\{(Ag\ I)_m\ nAg^+\ (n-x)\ NO_3^-\}\ xNO_3^-$$

இந்த இரு கரைசால்களிலும் $(AgI)_m$ மைசெல்லியின் கரு ஒத்தவேதி இயைபையும் அமைப்பையும் கொண்டுள்ளன. ஆனால் துகள்களின் மின்னேற்றம் மாறுபட்டுள்ளது. ஏனென்றால் முதல் கரைசாலில் I^- அயனிகளும் இரண்டாவது கரைசாலில் Ag^+ அயனிகளும் பரப்புக் கவர்ச்சி அடைகின்றன. சில பொருள்களின் அயனிகளை கூழ்மத்துகள்கள் பரப்புக் கவர்ச்சியால் கவர்வதால் கூழ்க் கரைசலுக்கு நிலைத்தன்மை ஏற்படுகிறது. அத்தகைய பொருள்கள் நிலைப்படுத்திகள் எனப்படும். மேலாராய்ந்தவைகளில் H_2S, KI, $AgNO_3$ ஆகியவைகள் நிலைப்படுத்திகள் ஆகும்.

நிலைத்தன்மையுள்ள கூழ்மக் கரைசல் உண்டாக தகுந்த வீதத்தில் துகள்கள் பிரிகை அடைவது மட்டுமல்லாமல் கூழ்மத் துகள்கள் ஒன்றுசேர்ந்து திரள்வதை தடுக்க நிலைப்படுத்திகளும் (stabilizers) இருக்க வேண்டும் என்பது இவைகளிலிருந்து தெரிகிறது.

துகள்களின் மின்னேற்றமட்டுமல்லாமல், கூழ்மக் கரைசல்களின் நிலைத்தன்மைக்கு காரணமாயுள்ள மற்றொரு நிலைப்படுத்தும் குணகம், கூழ்மத் துகள்கள் கரைப்பானேற்றம் (நீரேற்றம்) பெறுவதாகும். அதாவது கரைப்பான் மூலக்கூறுகள் துகள்களின்மேல் பரப்புக் கவர்ச்சி அடைகின்றன. இதன் விளைவாக கூழ்மத் துகள்கள் கரைப்பான் அடுக்கினால் சூழப்பட்டுள்ளன. எனவே துகள்கள் ஒன்றையொன்று நெருங்குவதில்லை, திரள்வதில்லை.

வெவ்வேறு கூழ்மத் துகள்களின் கரைப்பானேற்றமடையும் நாட்டம் வேறுபட்டுள்ளது. எனவே கரைப்பான் விரும்பும் (iyophilic) கரைப்பான் வெறுக்கும் (tyophobic) கூழ்மங்களிடையே வேறுபாடுகள் ஏற்படுகின்றன (குறிப்பாக நீர் கரைப்பானாக இருந்தால் அவைகள் முறையே நீர் விரும்பும் (hydrophilic) நீர் வெறுக்கும் (hydrophobic) கூழ்மங்கள் ஆகும்.)*

கரைப்பான் கவர் கூழ்மங்கள் கரைப்பானை கவர்கின்றன. மிகுதியாக கரைப்பானேற்றம் அடைகின்றன. கரைப்பான் வெறுக்கும் கூழ்மங்கள் கணிசமான அளவு கரைப்பானை கவர்வதில்லை. இருப்பினும் குறைவாயிருந்தாலும் கரைப்பானேற்றம் இங்கும் ஓரளவு நடைபெறுகிறது. இதற்குக் காரணம் பரப்புக் கவர்ச்சி அடைந்த அயனிகள் கரைப்பான் அடுக்கால் சூழப்படுவதாகும். துகளின் மின்னேற்றத்தோடு இதுவும் கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்களின் நிலைத்தன்மைக்கு காரணமாயுள்ள ஒரு நிலைப்படுத்தும் குணகமாகும்.

புரொட்டீன், பிசின், ஸ்டார்ச் ஆகியவற்றின் கரைசல்கள் நீர்கவர் கூழ்மங்கள். உலோகங்கள், சல்பைடுகள், பல உப்புக்கள் ஆகியவற்றின் கரைசால்கள் நீர்வெறுக்கும் கூழ்மங்கள். உலோக ஹைட்ராக்சைடுகளின் கரைசால்கள் இவ்விரண்டு வகைக்கும் இடைப்பட்டதாக உள்ளன.

ஓர் நீர்வெறுக்கும் கூழ்மக் கரைசாலுக்கு சிறிதளவு மின் பகுளியைச் சேர்த்தால், கூழ்மத் துகள்கள் ஒன்று சேர்ந்து திரள்கின்றன, கூழ்மத்தின் பிரிதல் வீதம் குறைகிறது. தோய்தல் (coagulation) எனப்படும் இச்செயல்முறை மிக அதிகமாகிவிட்டால் படிதலும் (sedimentation) நிகழ்கிறது. திரட்சி அடைந்தவை புவியீர்ப்பின் காரணமாக கலத்தின் அடியில் படிகிறது. தோய்தல் விளைவை எளிதில் பின்வருமாறு விளக்கலாம். அப்போது தோய வைக்கும் மின்பகுளியின் மாறுபட்ட மின்னேற்றமுள்ள

* இவ்வார்த்தைகள் முறையே கரைப்பான் கவரும் (solvent loving) கரைப்பான் வெறுக்கும் (solvent hating) என்பவைகளை குறிக்கின்றன. கரைப்பான் கவர், கரைப்பான் வெறுக்கும் என்ற சொற்கள் அவ்வளவு சரியானவையல்ல என்பது குறிப்பிடத்தக்கது. ஏனென்றால் கரைப்பான் வெறுக்கும் கூழ்மங்களும் ஓரளவிற்கு (குறைந்த வீதத்திலிருந்தாலும்) கரைப்பான் கவரும் பண்பை பெற்றுள்ளன—பிரிகையடைந்த துகள்கள் கரைப்பானேற்றம் அடைகின்றன. இங்கு கரைப்பான் அடுக்கு உண்டாவது துகள்களாலல்ல. அவற்றின் மேல் பரப்புக் கவர்ச்சி அடைந்துள்ள பொருள்களால் (அயனிகளால்) என்பது உணரவேண்டிய கருத்து.

அயனிகள் கூழ்மத்துகள்களின் மேல் பரப்புக் கவர்ச்சி அடைவதால் அவைகளின் மின்னேற்றம் வேண்டிய அளவு குறைக்கப்படுகிறது. எனவே அவைகள் ஒன்று சேர்ந்து திரள்கின்றன. (உடனிகழும் கரைப்பான் அடுக்குகள் உடைவதும் இதற்கு உதவுகிறது). இருப் பினும் தோய்தல் ஒரு சிக்கலான இயற்பாடாகும், இந்த பரப்புக் கவர்ச்சிக் கொள்கை சோதனைகளால் அறியப்படும் எல்லாவற்றை யும் விளக்கக்கூடியதாக இல்லை. மேலும் பல சிக்கலான கொள் கைகள் தரப்பட்டன. அவைகள் பாடப் புத்தகங்களில் கூழ்ம வேதியியல் பகுதியில் விரிவாக ஆராயப்பட்டிருக்கின்றன. இருப் பினும் எந்த கொள்கையும் எல்லாவற்றையும் விளக்கக்கூடியதாக இல்லை. இதன் காரணமாகவும், கொடுக்கப்பட்ட பல கொள்கை கள் சிக்கலாக இருப்பதாலும், கூழ்மக் கரைசலை முதலில் ஆராய (தெளிவாக புரிந்துகொள்ள) தோய்தலின் புறப் பரப்பு கவர்ச்சி கொள்கையை பயன்படுத்தலாம். இக்கொள்கையோடு ஒத்தாற்போல் மின்பகுளிகளின் தோயவைக்கும் விளைவுகள் உள்ளன. கூழ்மத் துகளுக்கு எதிர்மாறான மின்னேற்றம் பெற்ற மின்பகுளிகளின் அயனிகளுடைய இணைதிறன் அதிகரித்தால் தோய்தல் விளைவும் துரிதமாக மாறுகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக, AS_2S_3 கரைசாலை தோயவைப்பதற்குத் தேவைப்படும் Al^{+++}, Ba^{++}, K^{+} அயனிகளின் செறிவுகள் முறையே 1 : 20 : 1000 என்ற விகிதத்தில் உள்ளன (தோய்தலை உண்டாக்க தேவைப்படும் குறைந்தபட்ச செறிவு). நேர்மின் னேற்றம் பெற்ற துகள்களைக் கொண்ட $Fe(OH)_3$ கரைசாலை தோய வைக்கும் மின்பகுளியின் எதிர்மின்னேற்ற அயனிகளுடைய இணைதிறன் முக்கியத்துவம் பெற்றதாகும். சான்றாக தோயவைக் கும் திறன் Cl^{--}, SO_4^{--}, $[Fe(CN)_6]^{--}$ வரிசையில் அதிகரிக் கிறது.

எதிர்மாறான மின்னேற்றமுள்ள கூழ்மத் துகள்கள் கரைசலி லிருந்தால் அப்போதும் தோய்தல் நிகழ்கிறது. உதாரணமாக $Fe(OH)_3$ கரைசாலை AS_2S_3 கரைசாலுடன் கலந்தால் தோய்தல் நிகழ்கிறது.

கரைப்பான் கவர் கூழ்மத்தை நிலைப்படுத்தும் முக்கியமான குணகம் துகள்களை சூழ்ந்துள்ள கரைப்பான் அடுக்காகும். எனவே கரைப்பான் கவர் கூழ்ம கரைசால் தோய்வதை தூண்ட முதலில் இந்த அடுக்கை அழிக்க வேண்டும். இதை அழிக்க மின்பகுளியை சேர்க்கலாம். ஆனால் கரைப்பான் வெறுக்கும் கூழ்மங்களுக்குத் தேவைப்படுவதைவிட இதற்குப் பயன்படும் மின்பகுளியின்

செறிவு அதிகமாயுள்ளது. செறிவு அதிகமாயுள்ளபோது மின் பகுளியின் அயனிகள் கூழ்மத் துகள்களிலிருந்து கரைப்பான் மூலக் கூறுகளை எடுத்துக்கொண்டு கரைப்பானேற்றம் அடைகின்றன. இவ்விதம் கரைப்பான் வெறுக்கும் கூழ்மத் துகள்களின் தன்மையை இவைகள் அடைகின்றன. மின் பகுளியின் அயனிகள் கூழ்மத் துகள்களின் மின்னேற்றத்தை நீக்குவதால் அவைகள் தோய்தல் அடைகின்றன. இவ்வினைவு உப்பிட்டுப் பிரித்தல் (salting out) எனப்படும்.

கரைப்பான் கவர் கூழ்மத்தை கரைப்பான் வெறுக்கும் கூழ்மத் திற்குச் சேர்த்தால் பிந்தியதனுடைய நிலைத்தன்மை அதிகரிக் கிறது. அதாவது மின்பகுளியை சேர்த்தாலும் நிலைத்தன்மை உள்ளதாயிருக்கும். இவ்வினைவு கூழ்காப்பு (colloidal protection) எனப்படும்; இது கரைப்பான் கவர் கூழ்மம் கரைப்பான் வெறுக் கும் கூழ்மத்தின் துகள்களால் பரப்புக் கவர்ச்சி அடைந்து கரைப் பான் அடுக்குகளைப் பெறுவதை பொருத்துள்ளது.

பின்வரும் எடுத்துக்காட்டு கூழ்காப்புத் தன்மையை விளக்கு கிறது. காப்பு கூழ்மம் ஒன்றை $AgNO_3$ கரைசலுடன் சேர்த்து (ஜெலாட்டின்) தொடர்ந்து HCl-ஐ சேர்த்தால் வழக்கமாக உண்டாகும் தயிர் போன்ற AgCl வீழ்படிவு உண்டாவதில்லை. அதற்குப் பதிலாக தெளிவற்ற கலங்கல் திரவமாக AgCl கரைசால் கிடைக்கிறது. மிகையான HCl-ஐ சேர்த்தாலும் இக்கரைசால் தோய்வதில்லை.

வெப்பநிலையை அதிகரித்தால் கூழ்மக் கரைசல்கள் தோய் வதும் அதிகரிக்கிறது. அயனிகள் பரப்புக் கவர்ச்சி அடைவதால் துகளுக்கு மின்னேற்றம் ஏற்படுவது குறைக்கப்படுகிறது. கரைப் பான் அடுக்குகளும் அழிக்கப்படுகின்றன.

தோய்தலினால் உண்டாகும் வீழ்படிவிற்கு கட்டிக்கூழ் (gel) என்று பெயர். கொழ கொழப்பான கரைப்பான் கவர் கட்டிக் கூழிற்கு சான்றாக ஜெலாட்டினால் கொடுக்கப்படும் நன்கு தெரிந்த பாகைக் கொள்ளலாம். அதே போன்ற கட்டிக்கூழை சிலிசிக் அமிலமும் கொடுக்கிறது. இதைப்பற்றி நேர் அயனிகளின் வினை களில் காண்போம்.

கூழ்மக் கரைசல்கள் உண்டாவதால் பகுப்பாய்வில் சிக்கல் ஏற்பட்டுவிடுகிறது என்று முன்பே கண்டோம். ஏனென்றால் கூழ்மத் துகள்கள் வடிதாளிலுள்ள துவாரங்களின் மூலம் எளிதில் சென்று விடுவதால் பிரித்தலை செய்ய இயலாது. எனவே கூழ்ம

நிலையிலுள்ள பொருளை பிரிக்க கூழ்ம கரைசலை தோய்தலுக்கு உட்படுத்த வேண்டும். வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைப்பொருள் மிகுதியாக* இருந்தாலே போதும். அதுவே தோயவைக்கும் மின் பகுளியாக செயல்படுகிறது. மேலும் அதே காரணத்திற்காக ஒரு மின்பகுளியையும் (வழக்கமாக அம்மோனியம் உப்பை) சேர்த்து கரைசலை கொதிக்க வைக்க வேண்டும். தோய்தல் நிகழ வேண்டு மானால் கரைசலில் காப்புக் கூழ் ஏதும் இருக்கக்கூடாது. ஆகை யால் பகுப்பாய்விற்கு முன்பு கரிமப் பொருள்களை நீக்கிவிட வேண்டும். இதற்கு அரிய வேண்டிய பொருளை அடர் HNO_3, H_2SO_4-டன் கொதிக்க வைக்க வேண்டும். இதனால் கரிமப் பொருள்கள் ஆக்சிஜன் ஏற்றமடைகின்றன.

வீழ்படிவுகளைக் கழுவும்போதும் கூழ்மக் கரைசல் உண்டாக லாம். ஏனென்றால் வீழ்படிவடைதலின்போது சேர்க்கப்பட்ட தோயவைக்கும் மின்பகுளி கழுவும்போது வீழ்படிவிலிருந்து நீக்கப் படுகிறது. எனவே வீழ்படிவின் துகள்கள் மீண்டும் மின்னேற்றம் பெற்று கூழ்மக் கரைசல் உண்டாகிறது. (கூழ்க் கரைசலாக்கும் விளைவு peptisation effect) இது வடிதாளின் மூலம் எளிதில் செல்லுகிறது. இவ்வேண்டாத விளைவை தவிர்க்க சில வீழ்படிவுகளை நீருக்குப்பதில் விளாவிய மின்பகுளிக் கரைசலால் கழுவவேண்டும். வழக்கமாக அம்மோனியம் உப்புக் கரைசல் பயன்படுகிறது. இந்த மின் பகுளியின் அயனிகள் வீழ்படிவால் பரப்புக் கவர்ச்சி அடை கின்றன. இவைகள் கழுவுவதால் நீக்கப்படும் அயனிகளை பதிலீடு செய்கின்றன. இதனால் கூழ்க் கரைசலாக்கும் விளைவு தடுக்கப் படுகிறது.

42. சகவீழ்ப்படிவடைதல்

ஒரு வீழ்படிவு உண்டாகும்போது அதன் பரப்பின் அதனு டைய அயனிகளும் புற அயனிகளும் பரப்புக்கவர்ச்சி அடை கின்றன. இப்பரப்புக் கவர்ச்சி கூழ்மத் துகள்களில் மிகுதியாக நடைபெறுகிறது. ஏனென்றால் அவைகளின் பரப்பு அதிகமா யுள்ளது. குறைவாய் காணப்படும் (சிறிதளவு) பல்வேறு மாசுகளை கண்டறிவதில் பகுப்பாய்வாளர் பரப்புக் கவர்ச்சியையும் கணக்கி லெடுத்துக் கொள்ளவேண்டும்.

* வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைப்பொருளை மிக அதிகமாக சேர்த் தால் ஊறு விளைவிக்கும். ஏனென்றால் துகள்களின் மின்னேற்றம் மாறி கூழ்மக் கரைசல் உண்டாகும்.

பிரித்தல் வினைகளில் இச்சிறிதளவு மாசுகள் முழுவதும் வீழ் படிவால் பரப்புக் கவர்ச்சி அடைவதால் அவைகளை கரைசலைக் கொண்டு கண்டறிய இயலாது.

ஒரு குறிப்பிட்ட வினையில் எந்த புற அயனிகள் வீழ்படிவில் பரப்புக் கவர்ச்சி அடைகின்றன என்பதை வீழ்படிவடைதலுக் கான நிபந்தனைகள் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன.

கூழ்மத் துகள்களின் கூடுதலாகவுள்ள அயனிகள் முதலில் பரப்புக் கவர்ச்சி அடைகின்றன என்று சோதனைகளின் மூலம் கண்டுபிடிக்கப்பட்டுள்ளது. பிறகு துகள்கள் அவற்றையொத்த மின்னேற்றம் அடைகின்றன. தோய்தலடையும்போது மின்னேற் றம் பெற்ற இத் துகள்கள் எதிர் மாறான மின்னேற்றமுள்ள புற அயனிகளை வீழ்படிவுடன் சேர்த்துக்கொள்கின்றன. சான்றாக அம்மோனியா கரைசலில் $Fe(OH)_3$ வீழ்படிவடையும்போது அதன் துகள்கள் மீது OH^- அயனிகள் பரப்புக் கவர்ச்சி அடை கின்றன. எதிர் மின்னேற்றத்தைப் பெறுகின்றன. ஆகையால் Mg^{++}, Ca^{++} சிறப்பாக CO^{++}, Mn^{++}, Ni^{++} போன்ற எதிர் அயனிகள் தோய்தலின்போது வீழ்படிவுடன் சேர்ந்து கொள் கின்றன. தொகுதி III பகுப்பாய்வின்போது இதையும் மனதில் கொள்ளவேண்டும்.

மாறாக இலேசான அமிலக் கரைசலில் ஃபெரிக் ஹைட் ராக்சைடை வீழ்படிவடையச் செய்தால் $Fe(OH)_3$ துகள்கள் மீது Fe^{+++} அயனிகள் பரப்புக் கவர்ச்சி அடைவதால் நேர்மின் னேற்றம் பெறுகின்றன. ஆகையால் கரைசலிலிருந்து நேர் அயனிகள் (Cl^-, SO_4^{--} முதலியன) வீழ்படிவின் மீது பரப்புக் கவர்ச்சி அடைகின்றன. குறிப்பிட்ட சூழ்நிலையில் கொடுக்கப் பட்ட வினைப்பொருளால் புறபொருள்கள் வீழ்படிவடையா விட்டாலும் வீழ்படிவுடன் சேர்ந்துவிடும். இவ்வினைவிற்கு சகவீழ் படிவடைதல் (coprecipitation) என்று பெயர்.

உண்மையான படிகங்களிலுள்ள பிளவுகளிலும் நுண் தந்துகி களிலும் (microcapillaries) சகவீழ்படிவடைதல் நடைபெறுகிறது (உள்பரப்புக்கவர்ச்சி). வீழ்படிவடைந்த துகள்களின் பரப்பில் புறபொருள்கள் பரப்புக்கவர்ச்சி அடைவதாலும் இது நிகழ்கிறது. உள் பரப்புக்கவர்ச்சியின் வழிமுறையை (mechanism) எளிதில் புரிந்து கொள்ளலாம். வீழ்படிவின் வளரும் படிகங்களுடைய பரப்பில் பரப்புக்கவர்ச்சி அடையும் அயனிகளை உரிய நேரத்தில்

பரப்பை விட்டு நீங்காவிட்டால் பொருளின் புதிய ஏடுகள் படிவதால் அவைகள் கரைசலிலிருந்து தனிப்பட்டுவிடுகின்றன.

சகவீழ்புடிவடைதலுக்கு வழக்கமான காரணம் கலவை படிகங்கள் வீழ்படிவடைவதாகும். அதாவது அதே படிக உருவம் கொண்ட இரண்டு அல்லது இரண்டிற்கு மேற்பட்ட பொருள்கள் படிகங்களாதல். கலவை படிகங்களை தரவல்ல பொருள்கள் ஒத்த வடிவுடையவை (isomorphous) எனப்படும். இவ்வகை சகவீழ்படிவடைதலுக்கு ஒத்த வடிவுடைமை சகவீழ்படிவடைதல் (isomorphous coprecipitation) என்று பெயர்.

வீழ்படிவும் சகவீழ்படிவடையும் மாசுக்களும் சேர்ந்து உண்மையான வேதிச் சேர்மங்கள் உண்டாவது சிலசமயங்களில் சகவீழ்படிவடைதலுக்கு காரணமாயிருக்கிறது. மாங்கனீஸ்* H_2MnO_3-ஆக வீழ்படிவடையும்போது சிங்க் இதனுடன் சேர்ந்து $ZnMnO_3$ உப்பு உண்டவதால் Zn^{++} மாங்கனீசுடன் சகவீழ்படிவடைகிறது. இருப்பினும் இத்தகைய சகவீழ்படிவடைதல் பெரும் பான்மையாக நடைபெறுகின்றன.

இவ்விதம் இருவகை சகவீழ்படிவடைதல்கள் சிறப்பு வாய்ந்துள்ளன.

(அ) சகவீழ்படிவடைந்த மாசு வீழ்படிவின் துகள்களுடைய பரப்பில் கவர்ச்சி அடைகின்றன (பரப்புக் கவர்ச்சி).

(ஆ) சகவீழ்படிவடைந்த மாசு துகள்களால் உட்கவரப் படுகிறது (occluded) (உள்பரப்புக்கவர்ச்சி, கலவை படிகங்கள் அல்லது வேதிச்சேர்மங்கள் உண்டாதல்).

முந்தியதில் பரப்புக்கவர்ச்சி அடைந்த அயனிகள் கரைசலிலுள்ள அதையொத்த அயனிகளுடன் சமநிலையிலுள்ளன (பரப்புக் கவர்ச்சி சமநிலை) வீழ்படிவை கழுவும்போது இச்சமநிலை தொடர்ந்தாற்போல் கலைக்கப்படுவதால் பரப்புக்கவர்ச்சி அடைந்த அயனிகள் வீழ்படிவின் பரப்பிலிருந்து கரைசலுக்கு செல்லுகின்றன. எனவே பரப்புக்கவர்ச்சி அடைந்த மாசுகளை வீழ்படிவை கழுவி நீக்கிவிடலாம். ஆனால் உட்கவர்தல் அடைந்த மாசுக்களை கழுவி நீக்கமுடியாது. உட்கவர்தல் அடைந்த மாசுக்களை கரைக்க வீழ்படிவு முழுவதையும் கரைக்கவேண்டும்.

* இதன் வாய்பாடு வழக்கமாக $MnO(OH)_2$ என்று எழுதப்படுகிறது.

பிரிதல் வினையில் எந்த குறிப்பிட்ட அயனி கணிசமான அளவு சகவீழ்படிவடைந்தாலும் அதைப் பிரிப்பதற்கு முன்பு பின்ன முறையில் கண்டறிய வேண்டும். சில அயனிகளை மற்றவை களால் பதிலீடு செய்து சில வேளைகளில் சகவீழ்படிவடைதலை கணிசமான அளவு குறைக்கலாம். சான்ருக நாம் Ba^{++}-ஐ SO_4^{--} அயனிகளால் Fe^{+++} அயனிகள் முன்னிலையில் வீழ்படிவடையச் செய்தால் Fe^{+++} அயனிகள் பெரும்பான்மையாக $BaSO_4$ டன் சகவீழ்படிவடைகின்றன. எனவே Fe^{+++}-ஐ Fe^{++}-ஆக ஒடுக்கம் செய்யவேண்டும். Fe^{++} குறைவாகத்தான் சகவீழ்படிவடைகிறது.

சகவீழ்படிவடைதலை மறுவீழ்படிவடைதலால் (reprecipitation) தடுக்கலாம். இக்கருத்து அடிக்கடி பயன்படுகிறது (குறிப் பாக பருமனறி பகுப்பில்). Mg^{++} முன்னிலையில் Ca^{++}-ஐ CaC_2O_4-ஆக வீழ்படிவடையச் செய்தால் சிறிதளவு MgC_2O_4 சகவீழ்படி வடைகிறது. MgC_2O_4-ஐ நீக்க வீழ்படிவை வடிகட்டி, கழுவி HCl-இல் கரைக்கவேண்டும். கிடைக்கும் கரைசலில் மூலக்கரை சலிலிருந்த Ca^{++} முழுவதும் சிறிதளவு Mg^{++}-ம் உள்ளன. அமிலத்தை நடுநிலைச்செய்து CaC_2O_4-ஐ மறுவீழ்படிவடையச் செய்தால் இரண்டாவது வீழ்படிவடைதலில் சேர்ந்த Mg^{++} செறிவு முதல் வீழ்படிவடைதலினுடையதை விட மிக குறைவா யிருக்கும். ஆகையால் உண்டான CaC_2O_4 வீழ்படிவு கிட்டத் தட்ட MgC_2O_4 இல்லாமல் இருக்கும்.

சகவீழ்படிவடைதல் மட்டுமல்லாமல் வீழ்படிவடைதல் தாம தித்து நடைபெறும் விளைவையும் பகுப்பாய்வாளர் சந்திக்க வேண்டியுள்ளது. வைத்திருக்கும்போது மாசுகள் சீராக வீழ்படி வடைகின்றன. சான்ருக அமிலக்கரைசலில் H_2S-ஐக் கொண்டு தொகுதி IV-ஐ தொகுதி III-லிருந்து பிரிக்கும்போது தொடக் கத்தில் உண்டாகும் வீழ்படிவில் ZnS இருக்காது. இருப்பினும் வீழ்படிவடைந்து சிறிது நேரத்திற்குப் பின் வடிகட்டிஞல் வீழ் படிவில் ZnS மாசாக உள்ளது. இதற்குக் காரணம் வைத் துள்ளபோது இது தாமதித்து வீழ்வடைவதாகும்.

கரைசலிலுள்ள S^{--} அயனிகள் தொகுதி IV சல்பைடுகளின் துகள்களில் பரப்புக்கவர்ச்சி அடைவதுதான் சிங்க் சல்பைடு தாமதித்து வீழ்படிவடைவதற்குக் காரணம். எனவே துகள்களின் பரப்பிலுள்ள S^{--} அயனி செறிவு கரைசலிலுள்ளதைவிட அதிக மாயுள்ளது. ஆகையால் ZnS மற்ற சல்பைடுகள் இல்லாதபோதுள் ளதைவிட அவைகளின் பரப்பில் எளிதில் வீழ்படிவடைகின்றன.

சகவீழ்படிவடைதலும் தாமதித்த வீழ்படிவடைதலும் பகுப்பாய்வின் பிரித்தல் வினைகளில் பெருந் தடைகளாக உள்ளன. இருப்பினும் சகவீழ்படிவடைதல் சாதகமான விளைவுகளையும் பெற்றுள்ளது. மிகக்குறைந்த அளவு காணப்படும் சில அயனிகளின் செறிவை உயர்த்துவதற்கு இது பயனாகிறது. இக் கருத்து பகுப்பாய்வில் அடிக்கடி பயன்படுகிறது.

சான்றாக ஒரு கரைசல் சிறிதளவு Cu^{++} அயனிகளை கொண்டிருந்தால் அவைகளை H_2S-ஆல் வீழ்படிவடையச் செய்யலாம். இருப்பினும் சிறிதளவு மெர்க்குரி உப்பை சேர்த்தால் ஹைட்ரஜன் சல்பைடு வினைப்படுவதால் தோன்றும் HgS-இல் Cu^{++} அயனிகள் சிக்கிக்கொள்கின்றன. முடிவில் கிடைக்கும் HgS+CuS வீழ்படிவை நன்கு சூடுசெய்தால் மெர்க்குரி நீக்கப்படுகிறது (ஏனென்றால் தோன்றுகின்ற HgO சிதைந்து Hg-ம் O_2-ம் உண்டாகின்றன, அவைகள் ஆவியாகிவிடுகின்றன); CuS, CuO-ஆக மாற்றப்படுகிறது. இந்த காப்பர் ஆக்சைடை ஓரிரண்டு சொட்டு HCl-இல் கரைத்து பெறப்படும் கரைசலைக்கொண்டு Cu^{++}-ஐ எளிதில் கண்டறியலாம்.

இச்செயல்முறை கடத்தியுடன் வீழ்படிவடைதல் (precipitation with a collector) எனப்படும். மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டில் HgS கடத்தியாக செயல்படுகிறது. இது Cu^{++} அயனிகளை அடர்ப்பிப்பதால் சிறிதளவு காப்பரையும் கண்டறிய இயலுகிறது. கடத்திகளுடன் வீழ்படிவடைதல் என்பது பண்பறிபகுப்பிலும் பருமனறி பகுப்பிலும் சிறிய அளவிலுள்ள பல்வேறு மாசுகளை கண்டறியவும் நிர்ணயிக்கவும் விரிவாக பயன்படுகிறது. இது பல தொழில் துறைகளிலும் அறிவியலிலும் மிகுந்த முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளது. தற்போது கடத்திகள் எண்ணிக்கையில் மிகுந்துள்ளன; மாங்கனீஸ் டைஆக்சைடு, கலோமல் (Hg_2Cl_2) சல்பர், மற்றும் சில உப்புக்கள் முதலியவை கடத்திகளாகும்.

வினாக்களும் கணக்குகளும்

1. தொகுதி III, IV எதிர் அயனிகள் $(NH_4)_2S$, H_2S-ஆல் அடையும் விளைவுகள் யாவை? இவ்வினைப்பொருள்களுடன் அவைகள் வினைப்படுவதில் உள்ள வேறுபாடுகளை விளக்கு.

2. தொகுதிகள் III, IV ஆகியவற்றை பிரிக்கும்போது கரைசலை HCl-டன் சேர்த்து ஏன் அமிலப்படுத்த வேண்டும்?

3. 0·001 M $CdCl_2$ கரைசலை HCl-டன் சேர்த்து 0·5N செறிவிற்கு அமிலப்படுத்தி H_2S-ஐ செலுத்தினால் CdS வீழ்படிவடையுமா என்று கணக்கீடு மூலம் கண்டுபிடி.

விடை : இது வீழ்படிவடைகிறது.

4. 0·1M (அ) $FeSO_4$ (ஆ) $ZnSO_4$ கரைசல்கள் மூலம் H_2S-ஐ செலுத்தும்போது அவைகளின் சல்பைடுகள் தோன்றுவதைத் தடுக்க தேவைப்படும் H^+ அயனி செறிவுகளை கண்டுபிடி.

விடை : (அ) 0·0014 கி. அயனி/லிட்டர்

(ஆ) 0·24 கி. அயனி/லிட்டர் அல்லது அதிகமாக.

5. பின்வரும் கரைசல்கள் அறை வெப்பநிலையில் ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் பூரிதநிலை அடைகின்றன. (அ) 0·1 M $CuSO_4$ (ஆ) 0·1 M $CuSO_4$ 1N செறிவு HCl-ஐ கொண்டுள்ளது. பூரிதக் கரைசலில் H_2S-இன் செறிவு 0·1M என்றால் இரண்டு கரைசல்களிலும் வீழ்படிவடையாமல் எஞ்சியுள்ள Cu^{++} அயனிகள் செறிவை கணக்கிடு.

விடை : (அ) 5×10^{-23} கி. அயனி/லிட்டர்

(ஆ) $1·8 \times 10^{-21}$ கி. அயனி/லிட்டர்

6. H^+ அயனி செறிவு 0·01 கி. அயனி/லிட்டர் உள்ள 1 M $ZnCl_2$ கரைசல் மூலம் H_2S-ஐ செலுத்தி வீழ்படிவடைதலை நிகழ்த்தும்போது மொத்தம் உள்ள சிங்கில் எத்தனை சதவீதம் ZnS-ஆக வீழ்படிவடைகிறது என்று கணக்கிடு.

விடை : 99·98%

7. வெப்பநிலை 20° உள்ளபோது (அ) தூய நீர் (ஆ) 0·1N HCl கரைசல் ஆகியவற்றை CO_2-ஆல் பூரிதப்படுத்தப்பட்டுள்ளன. இவ்வெப்ப நிலையில் CO_2 பூரிதக் கரைசலின் செறிவு $3·8 \times 10^{-2}$M எனக் கொள்வோமானால் இந்த இரு கரைசல்களின் CO_3^{--} அயனி செறிவுகளை கண்டுபிடி. HCl இருப்பதால் CO_3^{--} அயனியின் செறிவில் ஏற்படும் விளைவு யாது ?

விடை : (அ) $5·6 \times 10^{-11}$ கி. அயனி/லிட்டர்;

(ஆ) $9·2 \times 10^{-17}$ கி. அயனி/லிட்டர்; செறிவு 600,000:1 என்ற விகிதத்தில் குறைவதுதான் விளைவு.

8. கால்சியம், லெட் உலோகங்களின் அசிட்டேட்டுகளுடைய 0·2 N கரைசல் மூலம் CO_2-ஐ செலுத்தினால் $CaCO_3$, $PbCO_3$ வீழ்படிவடையுமா என்று கணக்கீடு மூலம் கண்டுபிடி. (மேலுள்ள கணக்கை பார்)

விடை : $CaCO_3$ வீழ்படிவடையாது; $PbCO_3$ அரைகுறையாக வீழ்படிவடைகிறது.

9. அமிலங்கள், அம்மோனியம் உப்புக்கள் போன்ற வினைப்பொருள்களில் சுமாரான கரைதிறனுள்ள சேர்மங்களின் கரைதிறன் எக்குணகங்களால் மாற்றமடைகின்றன ?

10. ஏன் என்று விளக்கு (அ) H_2SO_4-இல் சிங்க் சல்பைடு கரைகிறது. ஆனால் CH_3COOH-இல் கரைவதில்லை; (ஆ) ZnS-க்கு மாறாக மாங்கனீஸ் ∴பெரஸ் இரும்பு ஆகியவற்றின் சல்பைடுகள் இந்த இரு அமிலங்களிலும் கரைகின்றன, (இ) அசிட்டிக் அமிலத்தில் மட்டுமல்லாமல் நீர்த்த சல்பூரிக்

ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலங்களிலும் பிஸ்மத் சல்பைடு கரைவதில்லை; (ஈ) மேல் குறிப்பிடப்பட்ட அமிலங்களில் கரையாத பிஸ்மத் சல்பைடு HNO_3-டன் சூடு செய்யும்போது கரைகிறது; (உ) நைட்ரிக் அமிலத்தில் HgS கரைவதில்லை.

11. ஏன் என்று விளக்கு: (அ) $SrCrO_4$, CH_3COOH-இல் கரைகிறது. ஆனால் $BaCrO_4$ கரைவதில்லை. (ஆ) அலுமினியம், ∴பெரிக் இரும்பின் பாஸ்பேட்டுகள் CH_3COOH-இல் கரைவதில்லை. பெரும்பாலான நீரில் கரையும் பாஸ்பேட்டுகள் அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைகின்றன. (இ) ∴பெரஸ் ஹைட்ராக்சைடு அமிலங்களிலும் அம்மோனியம் உப்புகளிலும் கரைகிறது. ஆனால் ∴பெரிக் ஹைட்ராக்சைடு அமிலங்களில் கரைகிறது. அம்மோனியம் உப்புகளில் கரைவதில்லை.

12. பிரிகை அமைப்புகள் என்றால் என்ன? பிரிகை நிலைப் பொருள்களின் பருமனை குறிப்பிட்டு உனக்குத் தெரிந்த பிரிகை அமைப்பு வகைகளை அட்டவணைப்படுத்து.

13. கூழ்மக் கரைசல்களை தொங்கல் பால்மங்கள் ஆகியவற்றிலிருந்தும் உண்மை கரைசல்களிலிருந்தும் பிரித்துக் காட்டும் பண்புகளின் பட்டியலை கொடு.

14. கூழ்மத் துகள்களை கரைந்துள்ள பொருள்களின் மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகளிலிருந்து எவ்வாறு பிரிக்கப்படுகின்றன?

15. பிரிகைநிலைப் பொருளின் துகள்கள் கூழ்மக்கரைசலில் ஏன் ஒன்று சேர்ந்து திரள்வதில்லை என்று விளக்கு. அவைகள் திரள்வதால் என்ன நிகழும்?

16. கூழ்மத் துகள்களில் மின்னேற்றம் எவ்வாறு தோன்றுகிறது என்று விளக்கு.

17. கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைப்பான் கவரும் கூழ்மங்களிடையே யுள்ள வேறுபாடுகள் யாவை?

18. கூழ்மக் கரைசல்கள் தோய்தல் என்றால் என்ன? கரைப்பான் வெறுக்கும், கரைப்பான் கவர் கூழ்மங்கள் தோய்வதற்கான காரணங்கள் யாவை?

19. வீழ்படிவடைதலின்போது கூழ்மக் கரைசல்கள் உண்டாவது எவ்வாறு தடுக்கப்படுகிறது?

20. கூழ் கரைசலாக்கல் என்றால் என்ன? கழுவும்போது வீழ்படிவுகள் எவ்வாறு தடுக்கப்படுகிறது?

21. சகவீழ்படிவடைதல் என்றால் என்ன? அது ஏன் நிகழ்கிறது?

22. Fe^{+++} அயனிகளுடன் Al^{+++} அயனிகளும் உள்ள கரைசலுக்கு NH_4OH-ஐ சேர்த்து $Fe(OH)_3$ வீழ்படிவடையச் செய்யப்படுகிறது. அலுமினியம் அயனிகள் $Al(OH)_3$-ஆக வீழ்படிவடைவதை சகவீழ்படிவடைதல் என்று கூறலாமா?

23. கடத்தியுடன் சகவீழ்படிவடைதல் என்றால் **என்ன ?** எடுத்துக் காட்டு ஒன்று தருக.

24, தாமதித்து வீழ்படிவடைதல் என்றால் என்ன ?

43. உப்புகளின் நீராற்பகுப்பு

உப்புகளின் நீராற்பகுப்பு பகுப்பாய்வில் முக்கியமான பங்கு வகிக்கிறது. சான்றாக பல உப்புகளின் கரைசல்களுடைய pH அவைகளின் நீராற்பகுப்பால் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. அத்தகைய உப்புகள் வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைப்பொருள்களாக பயன்படுத்தப்பட்டால் மிகையாக சேர்க்கப்பட்ட அவ்வினைப் பொருள் கரைசலின் pH-ஐயும் அதன் காரணமாக வீழ்படி வடைதலின் முழுமைத்தன்மையையும் கணிசமான அளவு தீர்மா னிக்கின்றன. தொகுதி II, III எதிர் அயனிகள் அத்தொகுதி வினைப்பொருள்களால் வீழ்படிவடைவது பற்றிய ஆய்வில் இந்த கருத்துக்களை முன்பே கண்டோம். (பகுதிகள் 33, 39). வினைப் பொருள்களின் நீராற்பகுப்பின் காரணமாக அவைகளையொத்த சுமாரான கரைதிறன் உள்ள உப்புகள் வீழ்படிவடைவதற்குப் பதில் [Al_2S_3 $Cr_2(CO_3)_3$ போன்ற] ஹைட்ராக்சைடுகள் [$Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ முதலியன] வீழ்படிவடைகின்றன. இது அடிக்கடி நிகழ்வதாகும். பகுப்பாய்வு வேதியியலை அறிவதில் நீராற் பகுப்பிற்கு அதிக கவனம் செலுத்தவேண்டும் என்பதை இது காட்டுகிறது.

கரைந்த உப்பின் அயனிகள் நீரினுடைய H^+, OH^- அயனி களுடன் வினைப்படுவதே நீராற்பகுப்பு என்பதாகும். பின்வரும் மூவகை நீராற்பகுப்பு சிறப்பு வாய்ந்தவை.

1. வீரிய காரங்கள் வீரியமற்ற அமிலங்களிலிருந்து தோன்றிய உப்புகளின் நீராற்பகுப்பு. KCN போன்ற உப்பு நீரில் கரையும் போது K^+, CN^- அயனிகள் நீரினுடைய H^+, OH^- அயனிகளை சந்திக்கின்றன. H^+ அயனிகள் CN^- அயனிகளுடன் கூடி வீரிய மற்ற அமிலமான (குறைவாக பிரிகை அடையும்) HCN-ஐ ($K = 7.2 \times 10^{-10}$) கொடுக்கின்றன. இதை பின்வருமாறு விளக்க மாகக் குறிப்பிடலாம்.

$$\begin{array}{ccccc} KCN & \longrightarrow & K^+ & + & CN^- \\ & & & & + \\ H_2O & \rightleftarrows & OH^- & + & H^+ \\ & & & & \downarrow\uparrow \\ & & & & HCN \end{array}$$

நீரினுடைய OH^- அயனிகள் உப்பினுடைய எதிர் அயனிகளுடன் சேருவதில்லை. ஏனென்றால் இதன் விளைவாக உண்டாகும் சேர்மம் (KOH) வீரிய காரமாயிருப்பதால் நீர்த்தகரைசலில் கிட்டத்தட்ட முழுவதும் பிரிகை அடைந்துவிடுகின்றன.

H^+ அயனிகள் நீக்கப்படும்போது நீரின் பிரிகை சமநிலை தொடர்ந்து கலைக்கப்படுவதால் புதிய H^+, OH^- அயனிகள் கரைசலில் எப்போதும் தோன்றிக் கொண்டேயிருக்கும். இருப்பினும் H^+ அயனிகள் CN அயனிகளுடன் சேர்வதால் OH^- அயனிகளின் அளவு கரைசலில் அதிகரித்துக்கொண்டேயிருக்கும். இவ்விதம் OH^- அயனிகள் குவிவது நீரின் பிரிகையை குறைத்து H^+ அயனியின் செறிவையும் தாழ்த்துகிறது.

மாறாக இவ்வினையில் தோன்றும் HCN வீரியமற்ற காரம் முழுவதும் பிரிகை அடைவதில்லை. இது பிரிகை அடைவதால் ஓரளவு H^+, CN^- அயனிகளை கரைசலுக்கு கொடுக்கிறது. எனவே HCN செறிவு அதிகரித்தால் இந்த அயனிகளின் செறிவும் கரைசலில் அதிகரிக்கிறது.

முடிவில் சமநிலை ஏற்படும்போது HCN கொடுக்க, ஒரு அலகு நேரத்தில் சேரும் H^+ அயனிகளின் அளவும் HCN மூலக்கூறுகள் பிரிகை அடைவதால் H^+ அயனிகள் தோன்றும் அளவும் சமமாயிருக்கும் என்பது தெளிவான கருத்து. இந்த சமநிலையில் OH^- அயனிச் செறிவு H^+ அயனிச் செறிவைவிட கணிசமான, அளவு அதிகமாயிருக்கும். எனவே KCN கரைசல் காரத்தன்மை உள்ளதாயிருக்கும். உண்மையில் 1 N KCN கரைசலின் pH 11.6 உள்ளது.

KCN நீராற்பகுக்கப்படுவதால் அதன் கரைசல் காரத்தன்மையை அடைகிறது என்பதை அதன் அயனிச் சமன்பாட்டை எழுதும்போது தெளிவாகப் புரிகிறது. முதலில் இவ்வினைக்கு மூலக்கூறு சமன்பாட்டை எழுதுவோம். H_2O, HCN ஆகியவை வீரியமற்ற மின்பகுளிகளாயிருப்பதால் மூலக்கூறுகளாகவும்; KOH-ஐயும் KCN-ஐயும் அயனிகளாகவும் எழுதவேண்டும் என்பதை மனதில் கொண்டு பின்னர் அயனிச் சமன்பாட்டை எழுதலாம்.

ஆகையால்,

$$KCN + H_2O \rightleftharpoons KOH + HCN$$

$$K^+ + CN^- + H_2O \rightleftharpoons K^+ + OH^- + HCN$$

முடிவாக

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCN$$

இந்த நீராற்பகுப்பின்போது கரைசலில் OH^- அயனி செறிவு அதிகரிக்கிறது என்பதை இச்சமன்பாடு காட்டுகிறது.

KCN போலவே CH_3COONa கரைசலும் காரத்தன்மை பெற்றுள்ளது. இந்த உப்பு நீராற்பகுப்பு அடைவதை காட்டும் பின்வரும் சமன்பாட்டிலிருந்து நன்கு புரிந்துகொள்ளலாம்.

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

இந்த இரண்டு நீராற்பகுப்புகளும் ஒத்திருந்தபோதிலும் இவைகளிடையே கணிசமான அளவு வேறுபாடு உள்ளது. ஏனென்றால் CH_3COOH-இன் பிரிகை மாறிலி ($K = 1{\cdot}86 \times 10^{-5}$) HCN னுடையதைவிட ($K = 7{\cdot}2 \times 10^{-10}$) மிகவும் அதிகமாயுள்ளது. இதன் காரணமாக KCN-இல் உள்ளதுபோல் H^+ அயனிகள் நீக்கப்படுவது அவ்வளவு அதிகமாயிராது. ஆகையால் குறைவான அளவு உப்பு சமநிலையில் அதையொத்த அமிலமாகவும் காரமாகவும் மாற்றப்படுகிறது. அதாவது நீராற்பகுப்பு வீதம்* இவ்வுப்பிற்கு குறைவாயுள்ளது. எனவே, CH_3COONa-க்கு நீராற்பகுப்பு வீதம் குறைவாயிருப்பதால் இவ்வுப்பின் 1N கரைசலின் காரத்தன்மை (pH = 9·4) அதே செறிவுள்ள KCN கரைசலின் காரத்தன்மையை விட (pH = 11·6) குறைவாயுள்ளது.

2. **வீரியமற்ற காரங்கள் வீரியமுள்ள அமிலங்கள் கொடுக்கும் உப்புகளின் நீராற்பகுப்பு :** இத்தகைய உப்புகளின் நீர்க்கரைசல்களில் நீரின் OH^- அயனிகள் நீக்கப்படுவதால் H^+ அயனிகள் குவிகின்றன; சான்றாக

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCl$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

நீராற்பகுப்பின் காரணமாக NH_4Cl கரைசல் அமிலத் தன்மையை அடைகிறது என்பதை இது காட்டுகிறது. உண்மையிலேயே 1N NH_4Cl கரைசலின் pH 4·6 உள்ளது.

---

* நிறைதாக்க விதியின் அடிப்படையில் அமைந்த நீராற்பகுப்பு வீதத்தைக் கணக்கிடும் முறை பகுதி 44-இல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் வினைகளை அறியும்போது இத்தகைய நீராற்பகுப்பை சந்திக்க வேண்டியுள்ளது. ஏனென்றால் இத்தொகுதி ஹைட்ராக்சைடுகள் மிகவும் வீரியமற்ற காரங்கள். ஆகையால் தொகுதி III எதிர் அயனிகள், வீரியமிக்க அமிலங்களிலிருந்து தோன்றிய உப்புகளின் கரைசல்கள் நீராற்பகுப்பின் காரணமாக அமிலத்தன்மை பெற்றுள்ளன.

3. வீரியமற்ற காரங்கள், வீரியமற்ற காரங்களிலிருந்து தோன்றிய உப்புகளின் நீராற்பகுப்பு : இத்தகைய உப்புகளின் நீராற்பகுப்பின்போது H^+, OH^- அயனிகள் (நீரினுடையவை) இரண்டும் நீக்கப்படுகின்றன. சான்றாக

$$\begin{array}{ccccc} CH_3COONH_4 \longrightarrow & NH_4^+ & + & CH_3COO^- \\ & + & & + \\ H_2O \rightleftharpoons & OH^- & + & H^+ \\ & \downarrow\uparrow & & \uparrow\downarrow \\ & NH_4OH & & CH_3COOH \end{array}$$

NH_4OH ($1{\cdot}79\times10^{-5}$) CH_3COOH ($1{\cdot}86\times10^{-5}$) ஆகியவற்றின் பிரிகை மாறிலிகள் கிட்டத்தட்ட சமமாயிருப்பதால் H^+, OH^- அயனிகள் அதே அளவிற்கு நீக்கப்படுகின்றன. ஆகையால் கரைசல் ஏறத்தாழ நடுநிலையாக ($pH\approx7$) உள்ளது. இருப்பினும் நீராற்பகுப்பு கணிசமான அளவிற்கு நடைபெறுகிறது என்பதை எளிதில் காட்டலாம் (ஏனென்றால் இந்த இரு செயல்முறைகளும் நீரின் பிரிகை சமநிலையை உடனே கலைக்கின்றன) CH_3COONH_4 கரைசலை முகர்ந்தால் அசிட்டிக் அமிலம் அம்மோனியா ஆகியவற்றின் மணத்தை ஒரே சமயத்தில் உணரலாம்.

இத்தகைய உப்புகள் நீராற்பகுப்பு அடைவதால் தோன்றும் அமிலமும் காரமும் ஒத்த பிரிகை மாறிலிகளை கொண்டிருந்தால் தான் கரைசல் நடுநிலையாக இருக்கும். அதாவது இரண்டினுடைய திறன்கள் சமமாயிருக்க வேண்டும். ஆகையால் $(NH_4)_2S$ அல்லது $(NH_4)_2CO_3$ போன்ற உப்புகளின் கரைசல்கள் இலேசான காரத்தன்மை பெற்றுள்ளன. ஏனென்றால் அவ்வுப்புகள் தோன்றுவதற்கு காரணமாயிருந்த காரங்கள் அதற்குரிய அமிலங்களைவிட திறன் மிகுந்தவைகளா யிருக்கின்றன.

வீரியமிக்க அமிலங்கள், வீரியமிக்க காரங்களிலிருந்து தோன்றும் உப்புகளை ($NaCl$, KNO_3 போன்றவை) நீரில் கரைத்தால்

நீரினுடைய H^+, OH^- அயனிகள் நீக்கப்படுவதில்லை. ஏனென்றால் இதன் விளைவாக வீரியமிக்க அமிலங்களும் காரங்களும் (முழுதும் பிரிகையடைந்த) உண்டாகின்றன. எனவே அத்தகைய உப்புகள் நீராற் பகுப்பு அடைவதில்லை; அவைகளின் கரைசல்கள் தூய்மை யான நீரைப்போன்ற (pH = 7) இயல்பை பெற்றுள்ளன.

குறைவான பிரிகை வீதம் உள்ள சேர்மங்கள் உண்டாவதால் நீரின் பிரிகை சமநிலை பாதிக்கப்படுவதுதான் நீராற்பகுப்பிற்கு காரணம் என்பது மேற்கண்டவைகளிலிருந்து புலப்படுகிறது. அத்தகைய சேர்மங்களை தயாரிக்க முடியவில்லையென்றால், அதாவது வீரியமுள்ள அமிலம் வீரியமுள்ள காரத்திலிருந்து ஒரு உப்பு உண்டானால் நீராற்பகுப்பு நடைபெறாது. மறுதலையாக காரம் அல்லது அமிலம் வீரியமற்றிருந்தால் நீர்மூலக்கூறுகளுக்கும் அதன் அயனிகளுக்குமிடையே உள்ள சமநிலை மிகவும் அதிகமாக பாதிக்கப்படும். உப்பின் நீராற்பகுப்பு வீதமும் அதிகமாயிருக்கும். இவை யெல்லாம் அட்டவணை 14-இல் சுருக்கி தரப்பட்டுள்ளன.

இதுவரை ஒரு காரத்துவ அமிலங்களின் உப்புகளுடைய நீராற்பகுப்பை கண்டோம். இவைகளில் தனி காரங்கள் அல்லது அமிலங்கள் விளைபொருள்களாக கிடைத்தன.

இரு அல்லது பலகாரத்துவ அமிலங்களின் உப்புகளின் நீராற்பகுப்பு இந்த அமிலங்கள் படிப்படியாக பிரிகை அடைவது போல் படிப்படியாக நடைபெறுவதனால் சிக்கலானதாயுள்ளது. சான்றாக Na_2CO_3 நீராற்பகுப்பு அடைவதை பின்வரும் சமன் பாடுகளால் குறிப்பிடலாம்.

முதல்படி

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$$

அல்லது

$$CO^{--} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

இரண்டாவது படி

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + NaOH$$

அல்லது

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

HCO_3^- நேர் அயனிகள் ($K_2=5{\cdot}61\times10^{-7}$) H_2CO_3 மூலக்கூறு களைவிட ($K_1=4{\cdot}31\times10^{-7}$) மிகக் குறைவாக பிரிகை அடைவதால் நீராற்பகுப்பின் முதல்படி இரண்டாவது படியைவிட அதிகமாக நடைபெறுகிறது. அதேபோன்று Na_3PO_4-இன் நீராற்பகுப்பு மூன்று படிகளில் நிகழ்கிறது. அவைகளில் பெரும்பான்மையானது முதல்படி. அதன் சமன்பாடு

$$Na_3PO_4+H_2O \rightleftharpoons Na_2HPO_4+NaOH$$

அட்டவணை 14

உப்புகளின் நிராற்பகுப்பு

உப்பு எவைகளிலிருந்து		நீராற்பகுப்பு	கரைசலின் வினை
காரம்	அமிலம்		
வீரியமிக்க	வீரியமற்ற	நிகழ்கிறது	காரத்தன்மை ($pH>7$)
வீரியமற்ற	வீரியமிக்க	நிகழ்கிறது	அமிலத்தன்மை ($pH<7$)
வீரியமற்ற	வீரியமற்ற	பரவலாக	கிட்டத்தட்ட நடுநிலையாக உள்ளது ($pH\approx7$) அமிலம், காரம் ஆகியவற்றின் திறன்களை சார்ந்துள்ளது.
வீரியமிக்க	வீரியமிக்க	நிகழ்வதில்லை	நடுநிலை ($pH\approx7$)*

* கரைசலின் தன்மை பயன்படுத்திய நீரின் pH-ஐ பொருத்துள்ளது.

படிப்படியாக நடைபெறும் உப்பின் நீராற்பகுப்பை மொத்த சமன்பாட்டினால் காட்ட இயலாது என்பதை தெரிந்துகொள்ள வேண்டும். (உ-ம் Na_2CO_3)

$$Na_2CO_3+2\ H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3+2\ NaOH$$

நீராற்பகுப்பின் இரண்டு படிகளினுடைய சமன்பாடுகளைக் கூட்டி கிடைப்பதுதான் மேற்காணும் சமன்பாடு. சமன்பாடுகளை கூட்டும்போது ஒத்த கூறுகளை $NaHCO_3$ தள்ளுபடி செய்துவிட

வேண்டும். முதல் படியில் தோன்றிய $NaHCO_3$ முழுவதும் இரண்டாவது படியில் H_2CO_3-ஆக மாறினல்தான் இப்படி தள்ளுபடி செய்வது பொருந்தும். உண்மையில் மிகச் சிறிய அளவு $NaHCO_3$ தான் H_2CO_3-ஆக மாறுகிறது. பெரும்பாலானவை கரைசலில் முக்கிய விளைபொருளாக உள்ளது. இருப்பினும் மொத்த சமன்பாட்டில் இது காணப்படவில்லை. Na_2CO_3-இன் நீராற்பகுப்பை முழுமையாக குறிப்பிட பின்வருமாறு எழுதவேண்டும்.

$$xNa_2CO_3+xH_2O=xNaHCO_3+xNaOH$$

$$yNaHCO_3+yH_2O=yH_2CO_3+yNaOH$$

$$xNaH_2CO_3+(x+y)H_2O=(x-y)NaHCO_3+yH_2CO_3+(x+y)NaOH$$

$x \gg y$ உள்ளது.

இரு அல்லது பல காரத்துவ அமிலங்களின் உப்புகள் நீராற்பகுப்பின் காரணமாக அமில உப்புகள் உண்டாகின்றன என்று கண்டோம். அதேபோன்று இரு அல்லது பல இணைதிறனுள்ள உலோகங்களின் உப்புகளின் நீராற்பகுப்பால் கார உப்புகள் தோன்றுகின்றன. சான்ருக $MgCl_2$ கரைசலை ஆவியாக்கும் போது உப்பு மூலக்கூறின் ஒரு குளோரைடு Cl^- அயனி நீரினுடைய OH^- அயனி ஒன்ருல் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது, $Mg\,OH\,Cl$ என்ற கார உப்பு உண்டாகிறது.

$$MgCl_2+H_2O \rightleftharpoons MgOHCl+HCl$$

அதேபோல் $(CH_3COO)_3Fe$-இன் நீராற்பகுப்பை பின்வரும் சமன்பாடுகளால் குறிப்பிடலாம்.

முதல்படி

$$(CH_3COO)_3Fe+H_2O \rightleftharpoons (CH_3COO)_2OH\,Fe+CH_3COOH$$

இரண்டாம்படி

$$(CH_3COO)_2OHFe+H_2O \rightleftharpoons CH_3COO(OH)_2Fe+CH_3COOH$$

மூன்ரும்படி

$$CH_3COO(OH)_2Fe+H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3+CH_3COOH$$

பகுதி 31-இல் குறிப்பிட்டுள்ளதுபோல் அமிலம் காரம் பற்றிய புரொட்டான் மாற்ற கொள்கைப்படி நீராற்பகுப்பு ஒரு மாதிரி புரொட்டான் மாற்ற வினையாகும். CH_3COONa-ஐ கவனிப்போம்.

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

காரம்$_1$ அமிலம்$_2$ அமிலம்$_1$ காரம்$_2$

அதேமாதிரி NH_4Cl-க்கு

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

அமிலம்$_1$ காரம்$_2$ காரம்$_1$ அமிலம்$_2$

அலுமினியம் உப்புகளின் நீராற்பகுப்பின்போது பின்வரும் வினைகள் நிகழ்கின்றன.

$$Al(OH_2)_6^{+++} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH_2)_5OH^{++} + H_3O^+ \quad \text{படி I}$$

$$Al(OH_2)_5OH^{++} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH_2)_4(OH)_2^+ + H_3O^+ \quad \text{படி II}$$

$$Al(OH_2)_4(OH)_2^+ + H_2O \rightleftharpoons Al(OH_2)_3(OH)_3 + H_3O^+ \quad \text{படி III}$$

அமிலம்$_1$ காரம்$_2$ காரம்$_1$ அமிலம்$_2$

நீராற்பகுப்பு என்பது சமநிலையை அடையக்கூடிய மீளும் வினை என்பது மேற்கண்டவைகளிலிருந்து தெரிகிறது. பெரும்பாலான தறுவாய்களின் சமநிலையில் சிறிதளவு உப்புதான் மற்ற பொருள்களாக மாறியுள்ளது. இருப்பினும் வீழ்படிவடையும் அல்லது வாயுவாக ஆவியாகும் அளவிற்கு நீராற்பகுப்பின் வினைபொருள் அதிகமாக இருந்தால் நீராற்பகுப்பு மீளாவினையாகவும் உப்பு நீரினால் முழுமையாகவும் பகுக்கப்படுகிறது. Al_2S_3 நீராற்பகுப்பு அடைவது இதற்கு உதாரணமாகும்.

$$Al_2S_3 + 6H_2O \longrightarrow \downarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

இத்தகைய உப்புகள் நீரற்ற நிலையில்தான் இருக்கமுடியும் என்பது தெளிவாகிறது. பல பகுப்பாய்வு வினைகளில் வினைப் பொருளாக பயன்படுபவைகளின் நீராற்பகுப்பையும் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். பெரும்பாலான வினைகளில் உப்பின் அயனிகள் வினைப்படாமல் அதன் நீராற்பகுப்பு வினை

பொருள்கள் வினைப்படுகின்றன. இது பின் வரும் உதாரணத்தால் விளக்கப்பட்டுள்ளது.

தொகுதி III-இன் பெரும்பாலான எதிர் அயனிகள் தொகுதி வினைப்பொருள் $(NH_4)_2S$-ஆல் சல்பைடுகளாக வீழ்படிவடைகின்றன. FeS, MnS, ZnS முதலியன. இருப்பினும் Al^{+++}, Cr^{+++} ஆகியவை சல்பைடுகளை கொடுப்பதில்லை. $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ ஹைட்ராக்சைடுகளை தருகின்றன. இதற்கான காரணத்தை எளிதில் புரிந்துகொள்ளலாம். $(NH_4)_2S$ நீராற்பகுப்பின் காரணமாக கணிசமான அளவு HS^-, OH^- அயனிகளைக்கொண்டுள்ளது. இதனால்தான் ஹைட்ராக்சைடுகள் வீழ்படிவடைகின்றன. இது பகுதி 27-இல் விளக்கப்பட்டுள்ளது. மாறுபட்ட மின்னேற்றம் கொண்ட அயனியால் வீழ்படிவடையத்தக்க பல அயனிகளை ஒரு கரைசல் கொண்டிருந்தால் எந்த சேர்மத்தின் கரைதிறன் பெருக்கத்தை முதலில் அடையமுடிகிறதோ அது முதலில் வீழ்படிவடையும். Fe^{++}, Mn^{++}, Zn^{++} முதலியவைகளின் சல்பைடுகளுடைய கரைதிறன் பெருக்கத்தை முதலில் அடையமுடிகிறது. எனவே $(NH_4)_2S$-டன் சல்பைடுகள் வீழ்படிவடைகின்றன. ஹைட்ராக்சைடுகள் வீழ்படிவடைவதில்லை. மாறாக Al^{+++}, Cr^{+++} ஆகியவைகளின் ஹைட்ராக்சைடுகளுடைய கரைதிறன் பெருக்கத்தை முதலில் அடையமுடிகிறது.*

எனவே $(NH_4)_2S$, $Al_2(SO_4)_3$ இடையே நிகழும் வினையை பின்வரும் சமன்பாடுகளால் குறிப்பிடலாம்.

$$3(NH_4)_2S + 3H_2O \rightleftharpoons 3NH_4HS + 3NH_4OH$$

$$3NH_4HS + 3H_2O \rightleftharpoons 3H_2S + 3NH_4OH$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH = \downarrow 2Al(OH)_3 + 3(NH_4)_2SO_4$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = \downarrow 2Al(OH)_3 + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2S\uparrow$$

---

* வீழ்படிவடைதலின் பொது விதிகள் அடிப்படையில் அமைந்த இவ் விளக்க சல்பைடுகளாக வீழ்படிவடையும் அயனிகளுக்கு மட்டும் கரைதிறன் பெருக்கத்தைப் பயன்படுத்தி செய்யும் கணக்கீட்டால் உறுதிப் படுத்தலாம். Al^{+++}, Cr^{+++} சல்பைடுகள் முழுமையாக நீரினால் (மேலே பார்) சிதைவடைகின்றன. இவைகளை நீரில்லாதபோதுதான் பெறமுடியும். இவைகளுடைய கரைதிறன் பெருக்கமும் தெரியாது, கணக்கீடும் செய்ய இயலாது. இத்தறுவாயில் $(NH_4)_2S$-டன் நிகழும் வினையின் வினைவழியை மற்றொரு முறையிலும் பொருள் படுத்தலாம்.

$(NH_4)S$-இன் நிராற்பகுப்பினுடைய மொத்த சமன்பாட்டைக் கொண்டும் இதே சமன்பாட்டை பெறலாம் என்பது குறிப்பிடத் தக்கது.

$$(NH_4)S+2H_2O=H_2S+2NH_4OH$$

நீராற்பகுப்பின் தனிப்பட்ட படிவினைகள் முழுமையாக நிகழ்ந்தால்தான் இத்தகைய எளிமையாக்குதல் அனுமதிக்கத் தக்கது என்பதை தெளிவாக புரிந்துகொள்ளவேண்டும். சான்றாக நீராற்பகுப்பின் விளைபொருள்களில் ஒன்று அடுத்த வினையில் ஈடுபடும்போது இது நிகழ்கிறது.

இத்தறுவாயில் $(NH_4)_2S$ பின்வரும் சமன்பாட்டின்படி பெரும்பான்மையாக நீராற்பகுப்பு அடைகிறது.

$$(NH_4)_2S+H_2O \rightleftharpoons NH_4HS+NH_4OH$$

நீராற்பகுப்பின் மிகுதியாகக் கிடைக்கும் விளைபொருள் அமில உப்பு; அம்மோனியம் சல்பைடின் நீராற்பகுப்பினுடைய மொத்த சமன்பாட்டில் இந்த உப்பு உண்டாவது பற்றி ஏதும் குறிப்பிடப் படவில்லை. இப்படி இருப்பினும் இதைப் பயன்படுத்தி அலுமினியம் உப்புடன் நிகழும் வினைக்கான சமன்பாட்டை பெறலாம். ஏனென்றால் Al^{+++} வீழ்படிவடைவதற்கு NH_4OH செலவழிவதால் NH_4HS-இன் நீராற்பகுப்பு சமநிலை கலைக்கப்பட்டு,

$$NH_4HS+H_2O \rightleftharpoons NH_4OH+H_2S$$

முடிவில் அமில உப்பு முழுவதும் H_2S-ஆக மாற்றப்படுகிறது. இதனால்தான் $(NH_4)_2S$-இன் நீராற்பகுப்பினுடைய மொத்த சமன்பாட்டை இங்கு பயன்படுத்த முடிகிறது.

நீராற்பகுப்பின் விளைபொருள்களில் ஒன்று ஒரு வினையில் செலவழிவதால் நீராற்பகுப்பு சமநிலை நகர்த்தப்படுவதை கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளும் சில எடுத்துக்காட்டுகள் உள்ளன. சான்றாக ஒரு காரத்தை $AlCl_3$ கரைசலுடன் சேர்த்தால் நீராற்பகுப்பால் உண்டாகும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் நடுநிலைப்படுத்தப்படுவதால் புதிதாக அமிலமும் அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடும் தோன்றுகின்றன. முடிவில் அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடு வீழ்படிவடைகிறது.

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3HCl$$

$$3HCl + 3NaOH \rightleftharpoons 3NaCl + 3H_2O$$

இருப்பினும் கரைசல் $AlCl_3$-ஐ கொண்டிருக்கும் வரை நீராற் பகுப்பின் காரணமாக அமிலத்தன்மையுடன் இருக்கும் என்பது தெளிவாகிறது. தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் உப்புகளுடைய கரைசல்களுக்கு நீராற்பகுப்பின் காரணமாக ஏற்படும் அமிலத் தன்மையை நடுநிலைப்படுத்தலால் நீக்கமுடியாது. சிலவேளைகளில் அத்தகைய கரைசல்களின் நடுநிலைப்படுத்தலைப் பற்றி கூறுகிறோ மென்றால் அதனுடன் சேர்க்கப்பட்ட அமிலத்தைப் பற்றி குறிப்பிடுகிறோமேயன்றி நீராற்பகுப்பால் உண்டான அமிலத்தை யல்ல. சேர்க்கப்பட்ட அமிலத்தை பின்வருமாறு நடுநிலைப் படுத்தலாம். கரைசலுடன் ஒரு காரத்தை சொட்டு சொட்டாக சேர்த்து கலக்க வேண்டும். ஹைட்ராக்சைடு உண்டாவதால் கலங்கல் தோன்றும் வரை இப்படி சேர்க்கவேண்டும். இக்கலங்கலை ஒன்றிரண்டு சொட்டு அமிலத்தில் கரைக்க வேண்டும். இப்போது நடுநிலைப்படுத்தல் முடிவடைந்தது எனலாம். இக்கரைசல் லிட்மஸ் தாளுடன் அமிலத்தன்மையை காட்டுகிறது. இது நீராற் பகுப்பினால் உண்டாகும் அமிலத்தன்மையாகும்.

அலுமினியம் குரோமியம் உப்புக் கரைசல்களுக்கு $(NH_4)_2S$-ஐ சேர்த்தால் அலுமினியம், குரோமியம் ஹைராக்சைடுகள் உண்டா வதற்கு நீராற்பகுப்பு சமநிலை பாதிக்கப்படுவதும் காரணம் எனலாம். சான்றாக,

$$2AlCl_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = \downarrow 2Al(OH)_3 + 6NH_4Cl + 3H_2S \uparrow$$

பகுப்பாய்வில் நீராற்பகுப்பு அடிக்கடி குறுக்கிடுவதால் அதை தாழ்த்துவது அவசியமாகிறது என்பதை நினைவு கூறவேண்டும்.

நீராற்பகுப்பின் விளைபொருள்களில் ஒன்றினை நீக்குவதால் நீராற்பகுப்பு அதிகரிக்கிறது. மாறாக அவ்விளைபொருளை சேர்த் தால் நீராற்பகுப்பு குறைகிறது. சான்றாக $Fe_2(SO_4)_3$ போன்ற இரும்பு உப்பின் நீர்க் கரைசல் நீராற்பகுப்பின் காரணமாக கார உப்பை வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. கரைசலை அமில மாக்கினால் நீராற்பகுப்பின் விளைபொருள்களில் ஒன்றான H^+ அயனிகள் சேர்க்கப்படுகின்றன. நீராற்பகுப்பிறகு எதிரானவினை மேலோங்கியுள்ளது. கரைசலை வைத்திருக்கும் போது நிலையா யுள்ளது.

அதேபோன்று வீரியமற்ற அமிலங்களின் உப்புகள் நீராற் பகுப்பு OH^- அயனிகளை சேர்ப்பதால் குறைக்கப்படுகிறது. OH^- அயனிகள் நீராற்பகுப்பின் விளைபொருள்களில் ஒன்ருகும். உப்பின் நேர் அயனிகளுடைய செறிவு (CN^-, CH_3COO^-) கரைசலில் இதனுல் அதிகரிக்கிறது.

முன்பு கூறியதுபோல் தொகுதி III-இன் வினைப்பொருளின் நீராற்பகுப்பு முதல்படியில் பெரும்பான்மையாக நடைபெறு கிறது.

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + NH_4HS$$

அல்லது

$$NH_4^+ + S^{--} \rightleftharpoons NH_4OH + HS^-$$

நீராற்பகுப்பின் இரண்டு விளைபொருள்களான NH_4OH-ம் HS^- அயனியும் இலேசாக பிரிகையடைவதால் $(NH_4)_2S$-இன் நீராற்பகுப்பு வீதம் அதிகமாயுள்ளது; இது 99.9% என்று கணக்கீடு (பகுதி 14-ஐ பார்) காட்டுகிறது. இங்கு S^{--} அயனி செறிவு நீராற்பகுப்பால் மிகவும் குறைகிறது என்பது தெரிகிறது. இருப்பினும் வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைப்பொருளின் அயனிச் செறிவு குறைவாயிருந்தால் வீழ்படிவடைதல் குறைவான முழுமை நிலையை அடைகிறது என்று அறியப்பட்டுள்ளது (பகுதி 26). ஆகையால் தொகுதி III எதிர் அயனிகளை போதுமான அளவு வீழ்படிவடையச் செய்ய $(NH_4)_2S$-இன் நீராற்பகுப்பு வீதத்தை குறைக்கவேண்டும். இதை செயல் படுத்த NH_4OH-ஐ $(NH_4)_2S$ கரைசலுக்கு சேர்க்கவேண்டும். இது நீராற்பகுப்பு சமநிலையை இடதுபக்கம் நகர்த்தி S^{--} அயனி செறிவை அதிகரிக் கிறது. தொகுதி II எதிர் அயனிகள் வீழ்ப்படிவடையும் போது அம்மோனியம் கார்பனேட்டின் நீர்ாற்பகுப்பு இதே முறையில் குறைக்கப்படுகிறது.

ஆகையால் கரைசலின் pH-ஐ தகுந்த முறையில் சீர்படுத்தி உப்புகளின் நீராற்பகுப்பை குறைக்கலாம்.

மேலும் வெப்பநிலையும் உப்புக் கரைசலின் செறிவும் நீராற் பகுப்பு சமநிலையில் மிகுந்தவிளைவை ஏற்படுத்துகின்றன. அடுத்த பகுதியில் இது மேலும் முழுமையாக ஆராயப்பட்டுள்ளது.

இவ்விதம் நீராற்பகுப்பு விளைபொருள்களில் ஒன்றை சேர்த்தால் நீராற்பகுப்பு வீதம் குறைகிறது. மறுதலையாக அத்தகைய விளைபொருள் ஒன்றை நீக்கினால் நீராற்பகுப்பு அதிகரிக்கிறது.

44. நீராற்பகுப்பு வீதமும் உப்புக் கரைசல்களின் pH-ம்.

மொத்தம் உள்ள உப்பில் நீராற்பகுப்பு அடையும் பகுதிக்கு நீராற்பகுப்பு வீதம் என்று பெயர். அதாவது. H_2O-டன் வினைப் பட்டு அமிலமாகவும் காரமாகவும் (அல்லது அமிலமாகவும் கார உப்பாகவும்) மாறும் பகுதி. வீரியமற்ற அமிலத்தின் (அல்லது காரம்) பிரிகை மாறிலி சமன்பாடு, நீரின் அயனிப் பெருக்கம் ஆகியவற்றிலிருந்து நீராற்பகுப்பு வீதத்தை கணக்கிடுவது எளிது. பின்வரும் எடுத்துக்காட்டில் KCN-ஐ கொண்டு இக்கணக்கீடு விளக்கப்பட்டுள்ளது. இதன் நீராற்பகுப்பை பின்வரும் அயனிச் சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

முதலில் இவ்வினையின் சமநிலை மாறிலிக்கான சமன்பாட்டை எழுதுவோம்.

$$\frac{(OH^-) \cdot (HCN)}{(CN^-)\ (H_2O)} = K$$

நீர்த்த கரைசல்களில் கரைப்பானாக உள்ள நீரின் அளவு மிகவும் அதிகமாக இருப்பதால், நீராற்பகுப்பின் சமநிலை எப்பக்கம் நகர்த்தப்பட்டாலும் நீரின் செறிவு கிட்டத்தட்ட மாறாமலுள்ளது எனலாம். ஆகையால் $[H_2O]$-ஐ மாறிலி எனக்கொண்டு சமன் பாட்டின் வலது பக்கத்திற்கு மாற்று.

$$\frac{[OH^-] \cdot [HCN]}{[CN^-]} = K \cdot [H_2O] = K_h \qquad (1)$$

இந்த இரண்டு மாறிலிகள் $K.[H_2O]$ பெருக்கல் தொகை மற்றொரு மாறிலியாக இருக்கும்; இதை நீராற்பகுப்பு என்று K_h-ஆல் குறிப்பிடுகிறோம். இதனுடைய K_h எண் மதிப்பை K_{H_2O}, K_{HCN} ஆகியவற்றிலிருந்து எளிதில் கணக்கிடலாம். நீரின் அயனிப் பெருக்கத்திற்குரிய சமன்பாடு,

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}$$

கொடுக்கிறது

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}$$

$[OH^-]$-இன் மதிப்பை சமன்பாடு (1)-இல் புகுத்திஞல்

$$\frac{K_{H_2O} \cdot [HCN]}{[H^+] \cdot [CN^-]} = K_h$$

அல்லது

$$\frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} = K_h$$

ஆகையால்*

$$\frac{[OH^-] \cdot [HCN]}{[CN^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{அமிலம்}} \qquad (2)$$

சமன்பாடு (2)-லிருந்து தேவைப்படுகின்ற நீராற்பகுப்பு வீதத்தை கண்டுபிடிக்கலாம். உப்பின் செறிவு C மோல்/லிட்டர் என்றிருக்கட்டும், நீராற்பகுப்பு வீதம் h இருந்தால் Ch மோல்கள் HCN-ம் Ch கி. அயனிகள் OH^--ம் உண்டாக Ch மோல்கள் உப்பு நீராற்பகுப்பு அடையவேண்டும். ஆகையால்

$$\frac{C h^2}{C - Ch} = \frac{K_{H_2O}}{K_{அமிலம்}}$$

எனவே

$$\frac{ch^2}{1-h} = \frac{K_{H_2O}}{K_{அமிலம்}} \qquad (2a)$$

பொதுவாக h என்பது 1-ஐ விட மிகக் குறைவாக உள்ளது. ஆகையால்

$$ch^2 \approx \frac{K_{H_2O}}{K_{அமிலம்}}$$

---

* நீராற்பகுப்பால் தோன்றும் வீரியமற்ற அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி தான் K அமிலம்; இந்த எடுத்துக்காட்டில் K_{HCN}.

மேலும்

$$h \approx \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{c \cdot K_{அமிலம்}}} \qquad (3)$$

(அ) K_{H_2O} அதிகரித்தால் அதாவது வெப்பநிலை உயர்ந்தால்

(ஆ) $K_{அமிலம்}$ குறைந்தால் அதாவது நீராற் பகுப்படையும் உப்பு தோன்ற காரணமாயிருந்த அமிலத்தின் வீரியமற்ற தன்மை அதிகரித்தால்

(இ) c குறையும்போது அதாவது விளாவுதல் அதிகரிக்கும் போது நீராற்பகுப்பு வீதமும் அதிகரிக்கிறது என்று சமன்பாடு (3) காட்டுகிறது.

சான்றாக 1 M KCN கரைசலுக்கு ($K_{HCN} = 7 \cdot 2 \times 10^{-10}$) சமன் பாடு மூன்றில் எண் மதிப்புகளை பதிலீடு செய்தால் $h \approx 1 \cdot 2 \times 10^{-2}$ அல்லது 1·2% 1M CH_3COONa கரைசலின் நீராற்பகுப்பு வீதம் 0·007 % உள்ளது. ($K_{CH_3COOH} = 1 \cdot 86 \times 10^{-5}$)

இதே முறையில் வீரியமிக்க அமிலம் வீரியமற்ற காரத்தின் உப்பின் நீராற்பகுப்பு வீதத்தைக் கணக்கிடும் சமன்பாட்டையும் எளிதில் பெறலாம். NH_4Cl-க்கு

$$Kh = \frac{[H^+] \cdot [NH_4OH]}{[NH_4^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{காரம்}}$$

எனவே

$$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{c \cdot K_{காரம்}}} \qquad (4)$$

எனவே, பகுதியில் K அமிலத்திற்குப் பதில் K காரம் என்ப தைத் தவிர மேற்கண்ட மற்ற எல்லா தொடர்புகளும் இங்கு பொருந்தும்.

1 M NH_4Cl கரைசலின் நீராற்பகுப்பு வீதம் சுமார் 0·007% என்று கண்டுபிடிக்கப்பட்டுள்ளது.

நீராற்பகுப்பு வீதம் குறைவாயிருந்தால்தான் சமன்பாடுகள் 3-ம் 4-ம் பொருந்தும் என்பதை நினைவு கூறவேண்டும். Na_2S,

Na_3PO_4-லுள்ளதைப் போல் அதிகமாயிருந்தால் சமன்பாடு (2a)ஐ பயன்படுத்த வேண்டும். இதை முழு இருவிசைப்படி சமன்பாட்டைப்போல் தீர்க்கவேண்டும்.

வீரியமற்ற காரம் வீரியமற்ற அமிலம் ஆகியவற்றிலிருந்து தோன்றும் உப்பின் நீராற்பகுப்பு வீதத்தை கணக்கிடுவது பற்றி சிந்திக்கலாம். அம்மோனியம் அசிட்டேட்டின் நீராற்பகுப்பிற்கான அயனிச் சமன்பாடு

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + CH_3COOH$$

கொடுக்கிறது

$$K_h = \frac{[NH_4OH] \cdot [CH_3COOH]}{[NH_4^+] \cdot [CH_3COO^-]} \qquad (5)$$

பின்வரும் சமன்பாடுகள் CH_3COOH, NH_4OH ஆகியவற்றின் பிரிகை மாறிலிகளைக் கொடுக்கின்றன:

$$CH_3COOH = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{K_{\text{அமிலம்}}} \text{ மேலும் } [NH_4OH] = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{K_{\text{காரம்}}}$$

இம்மதிப்புகளை சமன்பாடு (5)-இல் புகுத்தி $[H^+] \cdot [OH^-]$-ஐ K_{H_2O}-ஆல் பதிலீடு செய்தால்

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{அமிலம்}} \cdot K_{\text{காரம்}}} \qquad (6)$$

முன்புபோல் உப்பின் மொத்த செறிவை c என்றும் நீராற்பகுப்பு வீதத்தை h என்றும் கொண்டால் நீராற்பகுப்பு அடைந்த உப்பின் மோல்கள் ch. ஒரு மோல் உப்பு நீராற்பகுப்பின் போது ஒரு மோல் CH_3COOH-ம் ஒரு மோல் NH_4OH-ம் உண்டாவதால்

$$[CH_3COOH] = [NH_4OH] = ch \text{ மோல்கள்/லிட்டர்}$$

நீராற்பகுப்பு அடையாத உப்பின் செறிவு $c - ch = c\ (1-h)$ மோல்கள்/லிட்டர்- உப்பு முழுவதும் பிரிகையடைகிறது எனக்

கொள்வோமாளுல் $[CH_3COO^-] = [NH_4^+] = c(1-h)$ கி.அயனி கள்/லிட்டர்.

கண்டுபிடிக்கப்பட்ட செறிவின் மதிப்புகளை சமன்பாடு (5)-இல் புகுத்தி (6)-டன் சமன்படுத்திளுல்

$$\frac{ch \cdot ch}{c(1-h) \cdot c(1-h)} = \frac{K_{H_2O}}{K_{காரம்}\, K_{அமிலம்}}$$

அல்லது

$$\frac{h^2}{(1-h)^2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{காரம்} K_{அமிலம்}}$$

சமன்பாட்டின் இரு பக்கத்திற்கும் வர்க்க மூலம்

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{காரம்}\, K_{அமிலம்}}} \qquad (7)$$

இத்தறுவாயில் நீராற்பகுப்பு மாறிலிக்கான சமன்பாட்டின் பகுதி இரண்டு மதிப்புகளின் பெருக்குத் தொகையாக இருப்ப தால் இம்மாறிலிகளின் மதிப்பு மிகவும் அதிகமாயுள்ளது. அதா வது இங்கு நீராற்பகுப்பு அதிகமாயுள்ளது என்று பொருள். இதை சமன்பாடு (7)-ஐக் கொண்டு செய்யும் கணக்கீட்டால் உறுதிப் படுத்தலாம். . சான்ருக தொகுதி III வினைப்பொருளான அம்மோ னியம் சல்பைடின் முதல்படி நீராற்பகுப்பு வீதத்தை நாம் கணக் கிடலாம்.

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftharpoons NH_4HS + NH_4OH$$

அயனிச் சமன்பாடு

$$NH_4^+ + S^{--} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + NH_4OH$$

சமன்பாடு (7)-இல் $K_{காரம்} = K_{NH_4OH} = 1{\cdot}79 \times 10^{-5}$, $K_{அமிலம்}$ என்பது HS^{--} அயனி H^+, S^{--} அயனிகளாக பிரிவதற்கான பிரிகை மாறிலி, அதாவது H_2S-இன் இரண்டாவது பிரிகை மாறிலி $(K_2 = 1{\cdot}2 \times 10^{-15})$

ஆகையால்

$$\frac{h}{1-h}=\sqrt{\frac{1\times10^{-14}}{1{\cdot}79\times10^{-5}\times1{\cdot}2\times10^{-15}}}=682{\cdot}2$$

ஆகையால்

$$h=\frac{682{\cdot}2}{683{\cdot}2}=0{\cdot}9986$$

எனவே அம்மோனியம் சல்பைடு நீர்க் கரைசலில் கிட்டத் தட்ட முழுமையாக (99·86%) நீராற்பகுப்பு அடைகிறது; அதாவது இது அதையொத்த அமில உப்பாக மாறிவிடுகிறது.*

$(NH_4)_2S$-இன் இரண்டாவது படி நீராற்பகுப்பின் வீதத்தைக் கணக்கிடலாம்.

$$NH_4HS+H_2O \rightleftharpoons H_2S+NH_4OH$$

இது H_2S-இன் முதல் பிரிகை மாறிலியை சார்ந்துள்ளது. $K_1=5{\cdot}7\times10^{-8}$. எனவே இத்தறுவாயில்

$$\frac{h}{1-h}=\sqrt{\frac{1\times10^{-14}}{1{\cdot}79\times10^{-5}\times5{\cdot}7\times10^{-8}}}=0{\cdot}099$$

மேலும் $h\approx0.09$ அதாவது அமில மூலக்கூறுகள் 9% அளவிற்கு நீராற்பகுப்படைகின்றன.

சமன்பாடு (7) செறிவு c-ஐ கொண்டிருக்கவில்லை என்பதைக் கவனிக்க வேண்டும். முன்பு ஆராயப்பட்டவைகளுக்கு மாறாக வீரியமற்ற அமிலம் வீரியமற்ற காரத்தின் உப்பினுடைய நீராற் பகுப்பு வீதம் செறிவைச் சார்ந்தில்லை என்பது தெரிகிறது.

நீராற்பகுப்படைந்த உப்புக் கரைசல்களின் pH-ஐக் கணக்கிடுதல்: இத்தகைய கணக்கீட்டிற்கு K_h சமன்பாடு பயன்படுகிறது. உதாரணமாக KCN-இன் நீராற்பகுப்பிற்கு பின்வரும் சமன்பாடு பெறப்பட்டுள்ளது.

---

* பகுதி 33-இல் குறிப்பிட்டுள்ளபடி S^{--} அயனிச் செறிவு மிகுதியாகக் குறைவதைத் தடுக்க அம்மோனியாவை சேர்த்து அம்மோனியம் சல்பைடின் நீராற்பகுப்பு குறைக்கப்படுகிறது.

$$\frac{[OH^-]\cdot[HCN]}{[CN^-]}=\frac{K_{H_2O}}{K_{\text{அமிலம்}}}$$

நீராற்பகுப்பு வினைக்கான சமன்பாடு

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

OH^- அயனிகளும் HCN மூலக்கூறுகளும் சமஅளவில் உள்ளன என்பதை இது காட்டுகிறது. ஆகையால் $[OH^-]=[HCN]$. மேலும் நீராற்பகுப்பு அடையும் CN^- அயனிகளின் அளவு மிகக் குறைவாக இருப்பதால் $[CN^-]=c_{\text{உப்பு}}$ என்று நாம் எண்ணிக்கொண்டு பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\frac{[OH^-]^2}{c_{\text{உப்பு}}}=\frac{K_{\text{நீர்}}}{K_{\text{அமிலம்}}}$$

எனவே

$$[OH^-]=\sqrt{\frac{K_{H_2O}\ c_{\text{உப்பு}}}{K_{\text{அமிலம்}}}}$$

மேலும்

$$pOH=7-1/2pK_{\text{அமிலம்}}-1/2\log c_{\text{உப்பு}}.$$

இது கொடுக்கிறது

$$pH=14-pOH=7+1/2pK_{\text{அமிலம்}}+1/2\log c_{\text{உப்பு}} \quad (8)$$

இதைப் போலவே வீரியமிக்க அமிலங்கள் வீரியமற்ற காரங்களின் உப்புகளுக்கு பின்வரும் சமன்பாட்டைப் பெறலாம்:

$$pH=7-1/2pK_{\text{காரம்}}-\log c_{\text{உப்பு}} \quad (9)$$

வீரியமற்ற ஒரு காரத்துவ அமிலம் வீரியமற்ற காரத்தின் உப்பு நீராற்பகுப்பிற்கு (CH_3COONH_4) சமன்பாட்டை தருவிக்கலாம்.

$$K_h=\frac{[CH_3COOH]\cdot[NH_4OH]}{[CH_3COO^-]\cdot[NH_4{}^+]}=\frac{K_{H_2O}}{K_{\text{அமிலம்}}K_{\text{காரம்}}}$$

$[CH_3COOH]=[NH_4OH]$ மேலும் $[CH_3COO^-]=[NH_4^+]=c_{உப்பு}$

இதிலிருந்து

$$\frac{[CH_3COOH]^2}{c^2_{உப்பு}}=\frac{K_{H_2O}}{K_{அமிலம்}\cdot K_{காரம்}}$$

ஆனால்

$$[CH_3COOH]=\frac{[H^+]\cdot[CH_3COO^-]}{K_{அமிலம்}}=\frac{[H^+]\cdot c_{உப்பு}}{K_{அமிலம்}}$$

மேற்கண்ட சமன்பாட்டை பின்வருமாறு எழுதலாம்:

$$\frac{[H^+]^2\cdot c^2_{உப்பு}}{K^2_{அமிலம்}\cdot c^2_{உப்பு}}=\frac{K_{H_2O}}{K_{அமிலம்}\cdot K_{காரம்}}$$

ஆகையால்

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_{H_2O}\cdot K_{அமிலம்}}{K_{காரம்}}}$$

கடைசியில் கிடைத்த சமன்பாட்டிற்கு மடக்கை எடுத்து எதிர்க்குறி கொடுத்தால் $pH=7+1/2pK_{அமிலம்}-1/2pK_{காரம்}$ (10)

வீரியமற்ற அமிலங்கள் வீரியமற்ற காரங்களின் உப்புக் கரைசல்களுடைய pH-ஐ கணக்கிட சமன்பாடு (10) பயனுகிறது.

CH_3COONH_4 கரைசலின் pH-ஐ நாம் கணக்கிடுவோம். இங்கு $pK_{அமிலம்}=-\log\ 1{\cdot}86\times10^{-5}=4{\cdot}73$ மேலும் $pK_{காரம்}=-\log\ 1{\cdot}79\times10^{-5}=4{\cdot}75$. ஆகையால் $pH=7+4{\cdot}73-4{\cdot}75=6{\cdot}98$.

வீரியமற்ற அமிலங்கள் வீரியமற்ற காரங்களிலிருந்து தோன்றும் உப்புகரைசல்களின் pH-ஐயும் நீராற்பகுப்பு வீதத்தையும் கண்டுபிடிப்பதற்காக தருவிக்கப்பட்ட சமன்பாடுகள் (7)-ஐயும் (10)-ஐயும் நேர் அயனிகள் எதிர் அயனிகளுடைய மின்னேற்றம் சமமாயுள்ள CH_3COONH_4, NH_4CN போன்ற உப்புகளுக்குத் தான் பயன்படுத்த முடியும். அப்போதுதான் $c_{எதிர் அயனி}=c_{நேர் அயனி}=c-ch=c(1-h)$ என்று நாம் கருத முடியும்; ஆனல் இக்கருத்தை $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$ முதலியவைகளுக்கு பயன் படுத்த முடியாது. இவைகள் பிரிகையின்போது இரண்டு எதிர் அயனிகளையும் ஒரு நேர் அயனியையும் கொடுக்கின்றன.

இத்தறுவாய்களில் பயன்படும் கணக்கீடுகள் பின்வரும் எடுத்துக்காட்டுகளால் விளக்கப்பட்டுள்ளன.

எடுத்துக்காட்டு 1. 0·1M $(NH_4)_2S$ கரைசல் நீராற்பகுப்பு அடைவதால் தோன்றும் அயனிகளின் சமநிலை செறிவுகளையும் கரைசலின் pH-ஐயும் கணக்கிடு.

விடை. $(NH_4)_2S$-இன் நீராற்பகுப்பிற்குரிய முக்கிய சமன்பாடு

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftharpoons NH_4HS + NH_4OH$$

$$NH_4^+ + S^{--} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + NH_4OH \qquad (a)$$

இச்சமன்பாட்டிற்குரிய நீராற்பகுப்பு மாறிலி

$$K_h = \frac{[HS^-] \cdot [NH_4OH]}{[S^{--}] \cdot [NH_4^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HS^-} K_{NH_4OH}}$$

$$= \frac{10^{-14}}{1{\cdot}2 \times 10^{-15} \times 1{\cdot}8 \times 10^{-5}} = 4{\cdot}6 \times 10^5 \qquad (b)$$

அம்மோனியம் சல்பைடின் நிராற்பகுப்பினுடைய இரண்டாவது படி

$$HS^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2S + NH_4OH$$

இதன் மாறிலி

$$K_h = \frac{[H_2S] \cdot [NH_4OH]}{[HS^-] \cdot [NH_4^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2S} K_{NH_4OH}}$$

$$= \frac{10^{-14}}{5{\cdot}7 \times 10^{-8} \times 1{\cdot}8 \times 10^{-5}} = 1 \times 10^{-2}$$

முதல் நீராற்பகுப்பு மாறிலி இரண்டாவதைப்போல் 46 மில்லியன் மடங்கு அதிகமாயுள்ளது என்று தெரிகிறது. ஆகையால், கணக்கை தீர்ப்பதிலும் சமன்பாடு (a)-ஐப் பயன்படுத்திக் கணக்கீடு செய்வதிலும் நீராற்பகுப்பின் இரண்டாவது படியை ஒதுக்கி விடலாம். $(NH_4)_2S$ மிகுஅளவு மின்பகுளியாக இருப்பதால் கரைசலில் இது முழுமையாக பிரிகையடைகிறது. 0·1 மோல் $(NH_4)_2S$

0·1 கி. அயனி S^{--}-ம் 0·2 கி. அயனி NH_4^+-ம் கொடுக்கிறது. சம நிலையில் S^{--} அயனிகளின் செறிவை* x என்று குறிப்பிடுவோம். S^{--} அயனியின் தொடக்க செறிவு 0·1 கி. அயனி/லிட்டர் இருந்தது. நீராற்பகுப்பு வினையினால் நீக்கப்பட்ட S^{--} அயனியின் செறிவு $(0{\cdot}1-x)$ கி. அயனி/லிட்டர் 1 கி. அயனி S^{--} நீக்கப்பட்டால் 1 கி. அயனி NH_4^+ செலவழிந்து ஒரு கி. அயனி HS^--ம் ஒரு மோல் NH_4OH-ம் உண்டாகின்றன என்று வினையின் சமன்பாடு (a) காட்டுகிறது. எனவே வினையில் ஈடுபடும் எல்லா பொருள்களின் சமநிலை செறிவுகளை x அடிப்படையில் நாம் குறிப்பிடலாம்.

$$[S^{--}]=x\ ,\ [NH_4^+]=0{\cdot}2-(0{\cdot}1-x)=0{\cdot}1+x$$
$$[HS^-]=[NH_4OH]=0{\cdot}1-x.$$

இம்முடிவுகளை நீராற்பகுப்பு மாறிலிக்கான சமன்பாடு (b)-இல் பதிலீடு செய்தால்

$$\frac{(0{\cdot}1-x)^2}{x(0{\cdot}1+x)} = 4{\cdot}6\times10^5$$

K_h-இன் அதிகமான மதிப்பு $(NH_4)_2S$-இன் நீராற்பகுப்பு மிகுதியாக நடைபெறுகிறது என்பதை காட்டுகிறது; ஆகையால் x-ஐ 0·1-டன் ஒப்பிடும்போது மிக மிக குறைவாக இருப்பதால் நீக்கிவிடலாம். அப்போது,

$$\frac{(0{\cdot}1)^2}{0{\cdot}1\cdot x} = 4{\cdot}6\times10^5$$

ஆகையால் $x=2{\cdot}2\times10^{-7}$

* நிறைதாக்க விதி சமன்பாட்டைக் கொண்டு சமநிலை செறிவுகளை கணக்கிடும்போது மிகக் குறைந்த செறிவாக x-ஐ கொள்ள வேண்டும்; சமநிலை மாறிலியிலிருந்து எச்செறிவு மிகக் குறைவாக உள்ளது என்று எளிதில் நிர்ணயிக்கலாம். இத்தறுவாயில் $K_h=4{\cdot}6\times10^5$ மிக அதிகமாக மதிப்பைப் பெற்றிருப்பதால் நீராற்பகுப்பின் முதல்படி கிட்டத்தட்ட முழுமையாக நடைபெறுகிறது எனலாம். எனவே வினையின் விளைபொருள்களான HS^- அயனிகள் NH_4OH மூலக்கூறுகள் ஆகியவற்றின் சமநிலை செறிவுகள் அதிகமாகவும் எஞ்சியுள்ள S^{--}-இன் செறிவு குறைவாகவும் இருக்கும். இந்தக் கடைசி செறிவை x என்று கொள்ள வேண்டும். சமநிலை செறிவுகளில் மிகக் குறைந்ததை தெரியாதது எனக் கொள்ளும் இக் கணக்கீட்டின் விதி செல்லத்தக்கதா என்பதை உறுதிப்படுத்த HS^- அயனிச் செறிவு x எனக் கொண்டு அதே கணக்கை தீர்க்க முயலவேண்டும்.

இதன் விளைவாக*

$$[S^{--}] = x = 2{\cdot}2 \times 10^{-7}$$ கி. அயனி/லிட்டர்

$$[HS^{-}] = [NH_4OH] = 0{\cdot}1 - x = 0{\cdot}1 - 2{\cdot}2 \times 10^{-7} \approx 0{\cdot}1$$ கி.அயனி/லிட்டர்

$$[NH_4^{+}] = 0{\cdot}1 + x = 0{\cdot}1 + 2{\cdot}2 \times 10^{-7} \approx 0{\cdot}1$$ கி.அயனி/லிட்டர்

மேலும் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடின் பிரிகை மாறிலி சமன்பாட்டில் NH_4OH, NH_4^{+} செறிவுகளை பதிலீடு செய்தால்

$$\frac{[NH_4^{+}] \cdot [OH^{-}]}{[NH_4OH]} = \frac{0{\cdot}1 \cdot [OH^{-}]}{0{\cdot}1} = 1{\cdot}8 \times 10^{-5}$$

ஆகையால்

$$[OH^{-}] = 1{\cdot}8 \times 10^{-5}$$ கி. அயனி/லிட்டர்;

$$pOH = -\log 1{\cdot}8 \times 10^{-5} = 4{\cdot}75$$

மேலும்

$$pH = 14 - 4{\cdot}75 = 9{\cdot}25$$

எடுத்துக்காட்டு 2. $0{\cdot}1M(NH_4)_2CO_3$ கரைசலின் நீராற் பகுப்பால் தோன்றும் அயனிகளின் செறிவுகளையும் கரைசலின் pH-ஐயும் கணக்கிடு.

விடை. அம்மோனியம் கார்பனேட்டின் நீராற்பகுப்பு இரண்டு படிகளில் நடைபெறுகிறது.

$$NH_4^{+} + CO_3^{--} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^{-} + NH_4OH$$

(நீராற்பகுப்பின் முதல் படி)

$$NH_4^{+} + HCO_3^{-} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + NH_4OH$$

(நீராற்பகுப்பின் இரண்டாம் படி.)

---

* x-இன் மதிப்பை $(2{\cdot}2 \times 10^{-7})$ 0·1-டன் ஒப்பிடும்போது அதை விலக்குவது அனுமதிக்கத்தக்கதே என்பது தெரிகிறது.

நீராற்பகுப்பின் முதல் படி மாறிலி =

$$\frac{[HCO_3^-]\cdot[NH_4OH]}{[NH_4^+]\cdot[CO_3^{--}]}=\frac{10^{-14}}{1{\cdot}8\times10^{-5}\times5{\cdot}6\times10^{-11}}=10$$

நீராற்பகுப்பின் இரண்டாம் படி மாறிலி =

$$\frac{[H_2CO_3]\cdot[NH_4OH]}{[NH_4^+]\cdot[HCO_3^-]}=\frac{10^{-14}}{1{\cdot}8\times10^{-5}\times4{\cdot}3\times10^{-7}}=1{\cdot}3\times10^{-3}$$

$(NH_4)_2S$ எடுத்துக்காட்டைப்போல் இங்கு மீண்டும் முதல் மாறிலி இரண்டாவது மாறிலியைவிட மிக அதிகமாயுள்ளது. எனவே இரண்டாவது படி நீராற்பகுப்பை நீக்கிவிடலாம்.

சமநிலையில் CO_3^{--} அயனி செறிவை x என்று குறிப்பிட்டால்

$$[CO_3^{--}]=x\ ;\ [HCO_3^-]=[NH_4OH]=0{\cdot}1-x$$

$$[NH_4^+]=0{\cdot}2-(0{\cdot}1-x)=0{\cdot}1+x$$

ஆகையால்

$$\frac{(0{\cdot}1-x)^2}{(0{\cdot}1+x)\cdot x}=10$$

இங்கு $0{\cdot}1$-டன் ஒப்பிடும்போது x ஒதுக்கிவிடத் தக்கது அல்ல. ஆகையால் மேற்காணும் சமன்பாட்டை இருபடிச் சமன்பாடாக மாற்றலாம்.

$$9x^2+1{\cdot}2x-0{\cdot}01=0$$

இதை தீர்த்தால்

$$x=\frac{-0{\cdot}6+\sqrt{0{\cdot}36+0{\cdot}36}}{2\times9}=0{\cdot}014=1{\cdot}4\times10^{-2}$$

ஆகையால்

$$[CO_3^{--}]=1{\cdot}4\times10^{-2}$$ கி. அயனி/லிட்டர்

$$[HCO_3^-]=[NH_4OH]=0{\cdot}1-0{\cdot}014=0{\cdot}086$$ கி. அயனி/லிட்டர்

$$[NH_4^+]=0{\cdot}1+0{\cdot}014=0{\cdot}114$$ கி.அயனி/லிட்டர்

சமன்பாட்டில் $[NH_4OH]$, $[NH_4^+]$ மதிப்புகளை பதிலீடு செய்தால்

$$pH = 14 - 4{\cdot}75 + \log \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

எனவே

$$pH = 9{\cdot}25 - 0{\cdot}12 = 9{\cdot}13$$

எடுத்துக்காட்டுகள் 1, 2 ஆகியவற்றின் கணக்கீடுகளுடைய முடிவுகள் மிகவும் பொருளுடையவைகளாகும். சமநிலை HS^- அயனி செறிவை (எடுத்துக்காட்டு 1) தொடக்க S^{--} அயனி செறிவுடன் ஒப்பிட்டால் (0·1 கி.அயனி/லிட்டர்) S^{--} அயனிகள் கிட்டத்தட்ட முழுவதும் நீராற்பகுப்பால் HS^- அயனிகளாக மாற்றப்பட்டுள்ளன என்பது தெரிகிறது. $(NH_4)_4S$-இன் முதல்படி நீராற்பகுப்பு வீதம் கிட்டத்தட்ட 100% எனலாம்.

0·1M $(NH_4)_2S$ கரைசலில் NH_4OH, NH_4^+ அயனிகள் செறிவு கிட்டத்தட்ட 0·1 M உள்ளது என்றும் கணக்கீடுகள் காட்டுகின்றன. அப்படியென்றால் 0·1M அம்மோனியம் சல்பைடு கரைசல் உண்மையில் 0·1N தாங்கல் கலவையாகும்; இது இதனுடைய pH மதிப்பினால் 9·25 உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது.

அம்மோனியம் கார்பனேட்டை ஆராய்வோமானால் (எடுத்துக்காட்டு 2) கார்போனிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலிகள் ஹைட்ரஜன் சல்பைடினுடையதைவிட குறைவாக இல்லாதிருப்பதால் முதற்படி நீராற்பகுப்பின் வீதம் ஓரளவு குறைவாக உள்ளது, 86% தான் உள்ளது 100% அல்ல. அம்மோனியம் கார்பனேட் கரைசலும் தாங்கல் கலவைதான். ஆனால் pH குறைவாக (சுமார் 9·13) உள்ளது. ஏனென்றால் இங்கு NH_4^+ அயனி செறிவு NH_4OH-இன் செறிவைவிட அதிகமாயுள்ளது.

பகுப்பாய்வில் இப்புள்ளி விவரங்கள் மிகவும் கவனத்தை கவர்கின்றன. தொகுதி II, III எதிர் அயனிகளை தொகுதி வினைப் பொருள்களால் வீழ்படிவடையச் செய்வதற்கான நிபந்தனை ஆராய்வதில் இவைகளை முன்பே பயன்படுத்தினோம்.

சில உப்புகள் 0·1M கரைசல்களின் கணக்கிடப்பட்ட நீராற்பகுப்பு வீதமும் pH மதிப்புகளும் அட்டவணை 15-இல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 15

சில 0·1 M உப்பு* கரைசல்களின் நீராற்பகுப்பு வீதமும் pH-ம்

உப்பு	நீராற்பகுப்பால் தோன்றிய குறையளவு மின் பகுளிகள்		நீராற்பகுப்பு வீதம் %	கரைசலின் pH
	வாய்பாடு	பிரிகை மாறிலி		
CH_3COONa	CH_3COOH	1.8×10^{-5}	0.007	8.8
NH_4Cl	NH_4OH	1.8×10^{-5}	0.007	5.2
KCN	HCN	7×10^{-10}	1.2	11.1
NH_4CN	HCN, NH_4OH	மேலே பார்	46 8	9.2
Na_2SO_3	HSO_3^-	5×10^{-6}	0·014	9.2
Na_2HSO_3	H_2SO_3	1.3×10^{-2}	0.0003	3.6
Na_2SO_3	HCO_3^-	5.6×10^{-11}	4.2	11.6
$NaHCO_3$	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	0.05	8.3
$(NH_4)_2CO_3$	HCO_3^-, NH_4OH	மேலே பார்	85	9.13
CH_3COONH_4	CH_3COOH, NH_4OH	,, ,,	0.6	7.0
Na_3PO_4	HPO_4^{--}	2.2×10^{-13}	48.4	12.8
Na_2HPO_4	$H_2PO_4^-$	6.2×10^{-8}	3.13	9.9
NaH_2PO_4	H_3PO_4	$7 5\times10^{-3}$	0.0004	4.6
Na_2S	HS^-	$1 2\times10^{-15}$	98	13
NaHS	H_2S	$5 7\times10^{-8}$	0.13	11
$(NH_4)_2S$	HS^-, NH_4OH	மேலே பார்	100	9.25
NH_4HS	H_2S, NH_4OH	,, ,,	9.9	8.3
NaClo	HClO	3×10^{-8}	0.18	10.3

* சில பிரிகை மாறிலிகள் முழுதாக்கப்பட்டுள்ளன. ஒரு அமில உப்பின் pH அதையொத்த அமிலத்தின் pK மதிப்புகளின் சராசரி என்று எடுத்துக்கொள்ளப் பட்டது. உதாரணமாக $NaHCO_3$-ஐ எடுத்துக்கொண்டால்

$$pH=\frac{1}{2}(pK_1+pK_2)=\frac{1}{2}(6{\cdot}37+10\ 25)=8{\cdot}3$$

45 ஈரியல்பு சேர்மங்கள்

மாதிரி உலோகங்களின் ஹைட்ராக்சைடுகள் கார இயல்புள்ளவை என்று கனிம வேதியியலிலிருந்து அறிகிறோம். மறுதலையாக அதிகமான ஆக்சிஜனேற்ற நிலையிலுள்ள குறைந்த உலோகத் தன்மையுள்ளவைகள், அலோகங்கள் ஆகியவற்றின் ஹைட்ராக்சைடுகள் அமிலத் தன்மையுள்ளவை. சில ஹைட்ராக்சைடுகளுக்கு அமில, கார இயல்புகள் இரண்டும் உள்ளன. அத்தகைய சேர்

மங்கள் ஈரியல்புள்ளவை (amphoteric), அந்த விளைவு ஈரியல்புநிலை (amphoterism) என்றழைக்கப்படுகின்றன.

தொகுதி III—IV எதிர் அயனிகளை ஆராயும்போது அடிக்கடி ஈரியல்பு தன்மையை நாம் சந்திக்க வேண்டியிருக்கும். இது பகுப்பாய்வில் முக்கியமானதாயுள்ளது.

ஈரியல்பு ஹைராக்சைடு உதாரணம் சிங்க் ஹைட்ராக்சைடு.

இந்த ஹைட்ராக்சைடு காரப்பண்பை பெற்றுள்ளது. மற்ற காரங்களைப் போல் இதுவும் அமிலங்களில் கரைந்து உப்புகளை கொடுக்கிறது. சான்ருக,

$$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O$$

அல்லது

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{++} + 2H_2O$$

இருப்பினும் $Zn(OH)_2$ காரங்களிலும் கரைகிறது, சிங்கேட்டைக் கொடுக்கிறது.

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

அல்லது

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- = ZnO_2^{--} + 2H_2O$$

இந்த வினையில் சிங்க் ஹைட்ராக்சைடு அமிலமாக செயல்படுகிறது; இதன் வாய்பாட்டை அமிலத்தின் வாய்பாடுபோல் எழுதினல் இது நன்கு புரியும்.

$$H_2ZnO_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

இவ்விதம் $Zn(OH)_2$ அமில, கார பண்புகள் இரண்டையும் ஒருங்கே பெற்றுள்ளது. அதாவது இது ஒரு ஈரியல்பு ஆக்சைடு. $Zn(OH)_2$ போல் $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $As(OH)_2$ முதலிய ஈரியல்பு தன்மை பெற்றுள்ளன.

காரங்களுடன் $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ வினைப்படுவதால் உண்டாகும் உப்புகளின் இயைபு மூல ஹைட்ராக்சைடிலிருந்து அல்லது ஹைட்ராக்சைடு மூலக்கூறு ஒரு நீர் மூலக்கூறை இழப்ப

தால் தோன்றும் $HAlO_2$, $HCrO_4$ சேர்மங்களின் இயைபுடன் ஒத்துள்ளன. $Al(OH)_3$-இன் வினைக்குரிய சமன்பாடு.

$$H_3AlO_3+NaOH=NaAlO_2+2H_2O$$

அல்லது

$$H_3AlO_3+OH^-=AlO_2^-+2H_2O$$

OH^- , H^+ அயனிகளால் உண்டாகும் கார, அமில பண்புகள் ஈரியல்பு சேர்மங்களுக்கு இருப்பதால் ஈரியல்பு, ஹைட்ராக் சைடுகள் பிரிகையடைந்து இரு வகையான அயனிகளையும் ஒரே சமயத்தில் கொடுக்கின்றன என்றெண்ணுவது ஒத்துக்கொள்ளத் தக்கதே. சான்றாக $Zn(OH)_2$-இன் சில மூலக்கூறுகள் பின்வரும் சமன்பாட்டின்படி பிரிகை அடைகின்றன.*

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{++}+2OH^-$$

சில பின்வரும் சமன்பாட்டின்படி பிரிகை அடைகின்றன.

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons 2H^{+}+Zno_2^{--}$$

அல்லது

$$H_2ZnO_2 \rightleftharpoons 2H^{-}+ZnO_2^{--}$$

கீழ்க்காணும் ஒன்றோடொன்று இணைந்த சமநிலையில் உள்ளன.

$$2H^{+}+ZnO_2^{--} \overset{I}{\rightleftharpoons} Zn(OH)_2 \overset{II}{\rightleftharpoons} Zn^{++}+2OH^-$$

$Zn(OH)_2$ ஏன் அமிலங்களிலும் காரங்களிலும் கரைகின்றன என்பதை இக்கருத்தால் எளிதில் விளக்கிடலாம். ஒரு காரத்தை சேர்த்து OH^- அயனிகளை புகுத்தினுல் $Zn(OH)_2$-லிருந்து H^+ அயனிகள் நீக்கப்படுகின்றன. கரைசல் $Zn(OH)_2$உடன் பூரிதநிலை அடைவதால் வீழ்படிவு கரைந்து ZnO_2^{--} அயனிகள் உண்டாகின்றன. அதாவது சிங்கேட் தோன்றுகிறது.

---

* எளிதாயிருக்கும் பொருட்டு Zn(OH)-இன் படிப்படியான பிரிகைகளுக்கான சமன்பாடுகள் இங்கு எழுதப்படவில்லை. இதை விரிவாக ஆராயும்போது அதை அறியலாம்.

மாருக அமிலத்தைச் சேர்த்தால் OH^- அயனிகள் நீக்கப் பட்டு வீழ்படிவு கரைந்து Zn^{++} எதிர் அயனிகள் கிடைக்கின்றன. அதாவது சேர்க்கப்பட்ட அமிலத்தின் சிங்க் உப்பு கிடைக்கிறது.*

எனவே, அமிலக் கரைசல்களில் சிங்க் Zn^{++} எதிர் அயனிகளாகவும், காரக் கரைசல்களில் ZnO_2^{--} நேர் அயனிகளாகவும் உள்ளன என்பது இதிலிருந்து தெரிகிறது. ஆகையால் ZnO_2^{--} நேர் அயனிகளை Zn^{++} எதிர் அயனிகளாக மாற்றவேண்டுமென்ருல் நாம் கரைசலை அமிலப்படுத்த வேண்டும். முதலில் $Zn(OH)_2$ வீழ் படிவு தோன்றி மிகையான அமிலத்தில் கரைகிறது:

$$ZnO_2^{--} + 2H^+ = \downarrow Zn(OH)_2$$

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{++} + 2H_2O$$

இந்த இரு சமன்பாடுகளையும் கூட்டினுல் இவ்வினையின் மொத்த சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$ZnO_4^{--} + 4H^+ \rightleftharpoons Zn^{++} + 2H_2O \qquad (1)$$

H^+ அயனிகளை நீக்கக்கூடிய காரங்களை $Zn(OH)_2$-டன் சேர்த் தால் ZnO_2^{--} அயனிகள் உண்டாகின்றன (மிகையான காரத் துடன்) என்று இப்போது பார்த்தோம். எனவே வினை (1) மீளும் தன்மை உடையது, சமநிலையை அடையக்கூடியது. சிங்க் உப்பு கரைசல்கள் எந்த சூழ்நிலையிலும் Zn^{++} எதிர் அயனிகளையும் ZnO_2^{--} நேர் அயனிகளையும் கொண்டுள்ளன. இவைகளின் செறிவு களின் விகிதம் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவை சார்ந்துள்ளன என்பது இதிலிருந்து தெரிகிறது.

இச்சமநிலைக்கு நிறை தாக்க விதியை பயன்படுத்தலாம்.

$$K_1 = \frac{[Zn^{++}] \cdot [H_2O]^2}{[ZnO_2^{--}]\,[H^+]^4}$$

$[H_2O]$ கிட்டத்தட்ட மாறிலியாயுள்ளதால் நாம் இதை சமன் பாட்டின் வலது பக்கத்திற்கு எடுத்துச் செல்லலாம்:

$$\frac{[Zn^{++}]}{[ZnO_2^{--}]} = \frac{K_1}{[H_2O]^2} \cdot [H^+]^4$$

* H^+ அயனிகளை சேர்க்கும்போது முதல் சமநிலை வலது பக்கத்திற்கும் OH^- அயனிகளை சேர்க்கும்போது இரண்டாவது சமநிலை இடது பக்கத் திற்கும் நகர்த்தப்படுகின்றன.

$$\frac{K_1}{[H_2O]^2} = K$$ எனக்கொண்டால்

முடிவாக

$$\frac{Zn^{++}}{[ZnO_2^{--}]} = K\,[H^+]^4 \qquad (2)$$

H^+ அயனி செறிவு அதிகரிக்கும்போது Zn^{++} அயனி செறிவு வெகு வேகமாக அதிகரிக்க வேண்டும். அதையொத்த அளவு ZnO_2^{--} செறிவு குறைய வேண்டும் என்பதை சமன்பாடு (2) காட்டுகிறது. காரத்தை சேர்த்தால் இதற்கு மாறுன மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன.

சிங்க் ஹைட்ராக்சைடுக்கு மேலே சொல்லப்பட்டவைகள் அனைத்தும் மற்ற எல்லா ஈரியல்பு ஹைட்ராக்சைடுகளுக்கும் பொருந்தும்.

இக் கொள்கைப்படி ஒவ்வொரு ஈரியல்பு ஹைட்ராக்சைடும் இரண்டு வகையான பிரிகைகளைக் கொண்டுள்ளன; ஆகையால் அவைகளின் அமில (Kஅமிலம்) கார (Kகாரம்) பிரிகை மாறிலி களை தனிப்படுத்தி அறிய தெரிந்திருக்க வேண்டும். இந்த இரண்டு மாறிலிகளை ஒப்பிட்டால் ஒரு குறிப்பிட்ட ஹைட்ராக்சைடுக்கு அமில, காரத் தன்மைகளில் எது மேலோங்கியுள்ளது என்றறிய லாம். சான்றுக லெட் ஹைட்ராக்சைடின் முதல்படி பிரிகையில் Kஅமிலம் Kகாரம் இரண்டையும் ஒப்பிட்டால்

$$K_{\text{காரம்}} = \frac{[Pb(OH)^+]\cdot[OH^-]}{Pb(OH)_2} = 1\times10^{-3}$$

$$K_{\text{அமிலம்}} = \frac{[HPbO_2^-]\cdot[H^+]}{[H_2PbO_2]} = 1\times10^{-11}$$

$Pb(OH)_2$-இன் காரப்பண்புகள் அமிலப் பண்புகளைவிட மேலோங்கியுள்ளன என்று நாம் அறிகிறோம் $As(OH)_3$-க்கு $K_{\text{அமிலம்}} = 6\times10^{-10}$ $K_{\text{காரம்}} = 1\times10^{-14}$, அதாவது அமிலப் பண்புகள் மேலோங்கியுள்ளன.

சமமான அமில கார பண்புள்ள ஈரியல்பு மின்பகுளிகளுக்கு (amphoteric electrolytes) உதாரணங்கள் நீர், கேலியம் ஹைட் ராக்சைடு $Ga(OH)_3$. கேலியம் ஹைட்ராக்சைடின் Kஅமிலமும் Kகாரமும் கிட்டத்தட்ட சமமாயுள்ளன (5×10^{-11}, 2×10^{-11})

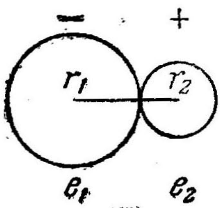
சுமாராகக் கரையும் ஹைட்ராக்சைடுகள் குறிப்பிட்ட OH^- அயனி செறிவுகளில் வீழ்படிவடைகின்றன. அதாவது குறிப்பிட்ட pH-ல், இது ஹைட்ராக்சைடின் கரைதிறன் பெருக்கத்தையும் உலோக அயனிகளின் செறிவையும் சார்ந்துள்ளது. சான்றாக, Mg^{++} செறிவு 1×10^{-2} கி.அயனி/லிட்டர் உள்ளபோது $Mg(OH)_2$ pH $= 9{\cdot}3$-ல் வீழ்படிவடையத் தொடங்கி pH $= 11{\cdot}3$-ல் கிட்டத் தட்ட முழுமை அடைகிறது. Mg^{++} அதிகமான pH மதிப்பு உள்ளபோது இன்னும் முழுமையாக வீழ்படிவடைகிறது. மிகை யான காரத்தைச் சேர்ப்பதால் வேண்டத்தகாத விளைவு (உப்பு விளைவு அதிகரிப்பதைத் தவிர) ஏதும் நிகழ்வதில்லை. மேலும், மிகையான காரம் சேர்த்தால் ஈரியல்பு ஹைட்ராக்சைடுகளாக இருந்தால் வீழ்படிவு கரைந்துவிடும் என்று இப்போதுதான் பார்த்தோம். எனவே, ஒரு குறிப்பிட்ட pH எல்லையில் ஈரியல்பு ஹைட்ராக்சைடை வீழ்படிவடையச் செய்ய வேண்டும். சான்றாக pH ≈ 5 உள்ளபோது $Al(OH)_3$ வீழ்படிவடைதல் கிட்டத்தட்ட முழுமையடைகிறது. pH ≈ 10-ல் வீழ்படிவு கரைந்து AlO_2^- உண்டாகிறது. அப்படியென்றால் Al^{+++}-ஐ ஹைட்ராக்சைடாக பிரிக்க கரைசலின் pH $5-10$ என்ற எல்லைக்குள் இருக்க வேண்டும் என்பது பொருள். இந்த எல்லைக்குள் pH-ஐ தரக்கூடிய எந்த வினைப் பொருளும் அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடை வீழ்படி வடையச் செய்யும். அமிலக் கரைசலில் $(NH_4)_2S$ உடன் நிகழும் வினையால் $Al(OH)_3$-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்யலாம். இங்கு S^{--} அயனிகள் H^+ அயனிகளால் பிணைக்கப்படுகின்றன. கரைசலின் pH தேவைப்படும் அளவை ($\sim 9{\cdot}2$) அடைகிறது. Na_2CO_3, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, KCN முதலிய வீரியமற்ற அமிலங்களின் உப்புகள் வீழ்படிவடைதலுக்கும் இது பொருந்தும்.

மாறாகக் காரத் திறன் மிகுந்த கரைசலிலிருந்து (pH > 10) அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடைப் பெற OH^- அயனிகளை நீக்கி pH-ஐக் குறைக்க வேண்டும். OH^- அயனிகளை நீக்க NH_4^+, H^+ அயனிகள் பயன்படுகின்றன. ஆகையால் அம்மோனியம் தாங்கல் கலவையைக் கொடுக்கும் (pH ≈ 9) NH_4Cl-ஐயும் காரத்தையும் அலுமினேட் கரைசலுக்குச் சேர்த்தால் $Al(OH)_3$ வீழ்படிவடை கிறது. இவ் வினையைப் பின்வரும் சமன்பாடுகளால் குறிப்பிடலாம்:

$$AlO_2^- + 2H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + OH^-$$
$$OH^- + NH_4^+ = NH_4OH$$
$$AlO_2^- + NH_4^+ + 2H_2O = \downarrow Al(OH)_3 + NH_4OH$$

NH_4^+ அயனிகளால் OH^- அயனிகள் நீக்கப்படுவதன் விளைவாக, அலுமினேட்டின் நீராற்பகுப்பு சமநிலை நகர்த்தப்படுவது தான் இவ் வினையின் முக்கிய கருத்து என்பது இச் சமன்பாடுகளிலிருந்து தெரிகிறது.

ஹைட்ராக்சைடுகளின் அமில, கார, ஈரியல்பு இயல்புகள் அவைகளின் பிரிகை வகையால் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது என்று முன்பே பார்த்தோம். சான்றாக, ஒரு ஹைட்ராக்சைடு பிரிகை அடைந்து OH^- அயனிகளைக் கொடுத்தால் அது காரம்; பிரிகையினால் H^+ அயனிகள் தோன்றினால் அது அமிலம். இரு வகையான அயனிகளையும் கொடுத்தால் அந்த ஹைட்ராக்சைடு ஈரியல்புள்ளது. பல்வேறு ஹைட்ராக்சைடுகளின் மாறுபட்ட பிரிகை வகைகளை நாம் எவ்வாறு விளக்குவது?



படம் 26. இரண்டு அயனிகள் சேர்வதால் தோன்றும் மூலக்கூறின் அமைப்பு.

இக் கேள்விக்கான விடையைக் கோசல் கொள்கை (Kossel's theory) கொடுக்கிறது. இக் கொள்கைப்படி ஹைட்ராக்சைடு மூலக்கூறுகள் கூலும் விதிக்கு ஒப்ப ஒன்றுக்கொன்று கவர்ந்து கொள்ளும் அயனிகளைக் கொண்டுள்ளன என்று கருதப்படுகிறது. இந்த அயனிகளின் மின்னேற்றங்கள் e_1, e_2, ஆரங்கள் r_1, r_2 இருந்தால் (படம் 26) அவைகளிடையேயுள்ள கவர்ச்சி விசை (வெற்றிடத்தில்)

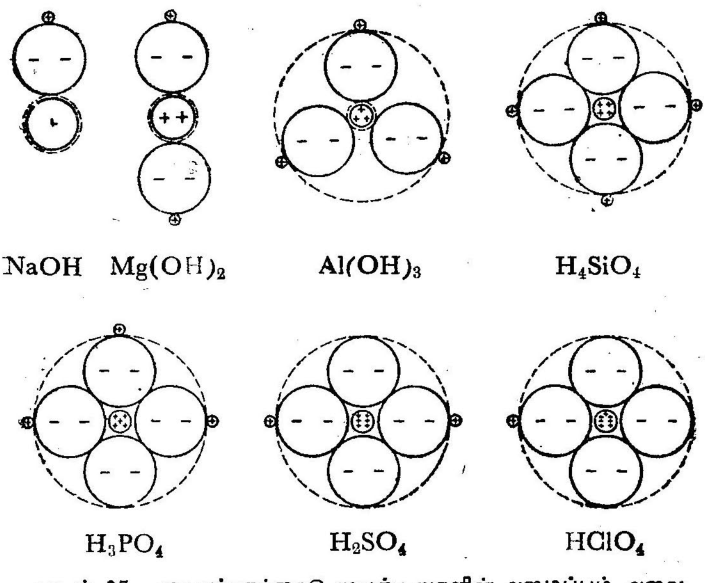
$$f = \frac{e_1 \cdot e_2}{(r_1+r_2)_2}$$

இதன் மதிப்பு குறைவாயிருந்தால் அயனிகளிடையே உள்ள பிணைப்பு வலு குறைந்திருக்கும். அப் பொருளை நீரில் கரைக்கும் போது பிணைப்பு எளிதில் முறிகிறது.

NaOH மூலக்கூறில் (படம் 27-ல் கோசல் கொள்கைக் கிணங்க விளக்கமாகத் தரப்பட்டுள்ளது) Na^+ அயனியின் ஆரம் H^+ அயனியின் ஆரத்தைவிட அதிகமாயிருப்பதால் Na^+, O^{--} அயனிகளுக்கிடையே உள்ள பிணைப்பின் நிலைத்தன்மை குறைவாக உள்ளது. ஆகையால், NaOH-ஐ நீரில் கரைக்கும்போது NaOH-ல் இந்த வலிமை குறைந்த பிணைப்பில் முறிவு ஏற்பட்டு

பிரிகை நிகழ்கிறது (அதாவது, Na^+, OH^- அயனிகள் உண்டாகின்றன).

மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடை ஆராய்ந்தால் Mg^{++} அயனியில் இரண்டு நேர் மின்னேற்றங்கள் உள்ளன என்று தெரிகிறது. மேலும் Mg^{++} அயனியின் ஆரம் ($0{\cdot}78 \times 10^{-8}$ cm.) Na^+ அயனியினுடையதைவிட ($0{\cdot}98 \times 10^{-8}$ cm.) குறைவாக உள்ளது. இவைகளின் காரணமாக NaOH-ல் உள்ளதைவிட $Mg(OH)_2$-ல் உலோக அயனிகளுக்கும் ஆக்சிஜனுக்கும் இடையில் உள்ள பிணைப்பு வலுவுள்ளதாயிருக்கிறது. அதே சமயத்தில் NaOH-ல் உள்ளதைவிட மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடு மூலக்கூறில் H^+, O^{--} அயனிகளிடையே உள்ள பிணைப்பு வலு குறைந்ததாயிருக்க வேண்டும். H^+ அயனிகள் O^{--} அயனிகளால் கவரப்படுவது மட்டுமல்ல, ஒத்த மின்னேற்றமுள்ள உலோக அயனிகளிடையே விலகல் விசையும் உள்ளது. இந்த இரண்டு சேர்மங்களிலும் H^+, O^{--}



படம் 27. ஹைட்ராக்சைடு மூலக்கூறுகளின் அமைப்பும் அவை பிரிகை அடையும் வகைகளும்.

அயனிகளிடையே உள்ள கவர்ச்சி விசை ஒத்துள்ளது. ஆனால், Mg^{++}, Na^+-ஐவிட அதிகமான மின்னேற்றத்தையும் குறைந்த ஆரத்தையும் கொண்டிருப்பதால் $Mg(OH)_2$-ல் விலகல் விசை

அதிகமாயிருக்க வேண்டும். இருப்பினும், $Mg(OH)_2$-லிருந்து H^+ அயனியை நீக்குவதைவிட OH^-அயனியை நீக்குவது இன்னும் எளிதாகவே உள்ளது. ஆகையால் இச் சேர்மம் காரத் தன்மை பெற்றுள்ளது; ஆனல் NaOH-ஐவிட வீரியம் குறைந்தததா யுள்ளது.

தனிம வரிசை அட்டவணையில் கிடைநிலை வரிசையிலுள்ள தனிமங்களின் நேர் அயனிகளுடைய மின்னேற்றம் சீராக அதிகரிக்கிறது (அலுமினியத்திற்கு +3-லிருந்து குளோரினுக்கு +7 வரை). இப் போக்கு மற்ற வழிகளிலும் நிலைத்துள்ளது. எனவே, ஒரு வரிசையில் OH^- அயனிகளை நீக்கும் எளிமை குறைந்து கொண்டே செல்லும்; H^+அயனிகளை நீக்கும் எளிமை அதிகரித்துக் கொண்டே செல்லும். NaOH, $Mg(OH)_2$ மூலக்கூறுகளிலிருந்து H^+ அயனியை நீக்குவதைவிட OH^- அயனியை நீக்குவது எளிது. $Al(OH)_3$ மூலக்கூறிலிருந்து இந்த இரு அயனிகளையும் நீக்க தோராயமாக ஒத்த அளவு வேலை செய்யவேண்டியிருக்கிறது. இது $Al(OH)_3$-ன் ஈரியல்பு பண்புகளுக்கு விளக்கம் கொடுக்கிறது.

$Si(OH)_4$-லிருந்து OH^- அயனியை நீக்குவதைவிட H^+-ஐ நீக்குவது எளிது; ஆகையால் இச்சேர்மம் ஓர் அமிலம். ஆனல், இது மிகவும் வீரியமற்றதாயுள்ளது. இவ் வரிசையில் சிலிக்கனுக்கு அப்பாலுள்ள தனிமங்களின் ஹைட்ராக்சைடுகளிலிருந்து H^+ அயனிகளை நீக்குவது இன்னும் எளிதாயிருக்கிறது. அவைகளின் அமில முறை பிரிகை அதிகரிக்கிறது. அணைவு சேர்மங்கள் உண்டாவதுடன் தொடர்புபடுத்தி ஈரியல்பு சேர்மங்களை ஆராயலாம். ஈரியல்பு ஹைட்ராக்சைடுகள் காரங்களில் கரையும்போது அதன் மூலக்கூறுகள் காரங்களின் OH^- அயனிகளுடன் சேர்ந்து அணைவு அயனிகள் உண்டாகின்றன என்றெண்ணலாம். சான்ருக:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightleftharpoons Na_2[Zn(OH)_4]$$

அல்லது

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{--}$$

இதேபோன்று $Al(OH)_3$ காரங்களில் கரையும்போது அணைவு அயனி $[Al(OH)_4]^-$ உண்டாகிறது:

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$$

$[Zn(OH)_4]^{--}$, $[Al(OH)_4]^-$ போன்ற அயனிகள் ZnO_2^{--}, AlO_2^- போன்றவைகளிலிருந்து நீர் உள்ளடக்கத்தில்தான் வேறு

பட்டுள்ளன. இவைகள் உண்மையில் நீரேற்றமடைந்த ZnO_2^{--}, AlO_2^- எனலாம். இவ்விதம்

$$ZnO_2^{--}+2H_2O=[Zn(OH)_4]^{--}$$

$$AlO_2^-+2H_2O=[Al(OH)_4]^-$$ முதலியன.

இந் நூலில், வாய்பாடுகளில் அயனி நீரேற்றம் கணக்கிலெடுக்கப்படாமலிருப்பதால் இந்த அயனிகளை AlO_2^-, ZnO_2^{--} என்று குறிப்பிடலாம்.

வினுக்களும் கணக்குகளும்

1. 0° வெப்ப நிலையில் H^+, OH^- அயனிகளின் செறிவுகள் $3{\cdot}6\times10^{-8}$ கி. அயனி/லிட்டர். ஒரு லிட்டர் நீரின் எடை 999·9 கி. (அ) நீரின் பிரிகை மாறிலியையும்; (ஆ) நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தையும் அதே வெப்ப நிலையில் கணக்கிடு.

விடை: $K=2{\cdot}3\times10^{-17}$; $K_{H_2O}=1{\cdot}3\times10^{-15}$.

2. (அ) 2×10^{-4} கி. அயனி H^+/லிட்டர்; (ஆ) 0·008 கி. அயனி OH^-/லிட்டர் உள்ள கரைசல்களின் pH-ஐக் கணக்கிடு.

விடை: (அ) 3·70; (ஆ) 11·90.

3. இரண்டு கரைசல்களின் pH (அ) 2·63; (ஆ) 12·45. இக் கரைசல்களின் H^+, OH^- அயனிச் செறிவுகளைக் கண்டுபிடி.

விடை: (அ) $[H^+]=2{\cdot}34\times10^{-3}$; $[OH^-]=4{\cdot}27\times10^{-12}$

(ஆ) $[H^+]=3{\cdot}54\times10^{-13}$; $[OH^-]=2{\cdot}82\times10^{-2}$

4. (அ) 0·005*N* HCl; (ஆ) 0·015*N* KOH கரைசல்களின் pH-ஐக் கண்டுபிடி.

விடை: (அ) 2·30; (ஆ) 12·18.

5. (அ) 0·02*N* CH_3COOH ($K=1{\cdot}8\times10^{-5}$); (ஆ) 0·05N NH_4OH ($k=1{\cdot}8\times10^{-5}$) கரைசல்களின் pH-ஐ கணக்கிடு.

விடை: (அ) 3·22; (ஆ) 10·98

6. 0·1*N* HCl, KOH கரைசல்களை 100 மடங்கு விளாவும்போது pH மாற்றத்தைக் கண்டுபிடி.

7. தாங்கல் கரைசல்கள் என்றால் என்ன? உனக்குத் தெரிந்த தாங்கல் கரைசல்களின் வகைகளைப் பட்டியல்படுத்து.

8. ஒரு லிட்டர் கரைசலில் $1\times10^{-5}M$ NaOH உள்ளதற்கு 0·001 மோல் (அ) NaOH; (ஆ) HCl சேர்த்தால் ஏற்படும் pH மாற்றத்தைக் கண்டுபிடி.

விடை : (அ) தோராயமாக 2 அலகு அதிகரிக்கிறது;

(ஆ) 6 அலகு குறைகிறது.

9. ஒரு லிட்டர் கரைசலில் 0·056 மோல் NH_4OH-ம், 0·1 மோல் NH_4Cl-ம் உள்ளன. இக் கரைசல்களின் pH-ஐக் கண்டுபிடி: (அ) 0·001 மோல் NaOH; (ஆ) 0·001 மோல் HCl-ஐ ஒரு லிட்டர் கரைசலுக்குச் சேர்த்தால் pH எவ்வளவு மாறும்? (முந்திய கணக்கின் முடிவுடன் உன் விடையை ஒப்பிடு.)

விடை : pH=9·00; (அ) 0·01 அலகு அதிகரிக்கிறது;

(ஆ) 0·01 அலகு குறைகிறது.

10. பின்வரும் தாங்கல் கரைசல்களின் pH-ஐக் கணக்கிடு: (அ) 0·01M CH_3COOH, 0·01M CH_3COOK; (ஆ) 0·01M CH_3COOH, 0·5M CH_3COOK; (இ) 0·5M CH_3COOH, 0·01M CH_3COOK.

விடை: (அ) 4·73; (ஆ) 6·43; (இ) 3·03.

11. 100 மி.லி. 23N ஃபார்மிக் அமிலம், HCOOH, 3 மி.லி. 15N NH_4OH கரைசல்களைக் கொண்டு தாங்கல் கலவை தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது. இக் கலவையின் pH-ஐக் கணக்கிடு.

விடை : pH=2·05.

12. நீராற்பகுப்பு என்றால் என்ன? எப்போது ஏன் உப்புக் கரைசல்: (அ) நடுநிலையாக; (ஆ) அமிலமாக; (இ) காரமாகச் செயல்படுகிறது?

13. (அ) பல காரத்துவ அமிலங்கள்; (ஆ) பல்லிணைதிறன் உள்ள உலோகங்களின் உப்புகளுடைய நீராற்பகுப்பு ஒரு காரத்துவ அமிலங்கள், ஓரிணைதிறன் உலோகங்கள் ஆகியவற்றின் உப்புகளுடைய நீராற்பகுப்பிலிருந்து எவ்வாறு மாறுபட்டுள்ளது?

14. உப்புகளின் நீராற்பகுப்பு விளைபொருள்களுக்கும் கூறுகளாகவுள்ள எதிர் அயனி நேர் அயனிகளின் இணைதிறன்களுக்கும் இடையேயுள்ள தொடர்புகளின் பட்டியலைக் கொடு. பின்வரும் வகை உப்புகளின் நீராற்பகுப்புகளைக் குறிப்பாக ஆராய்க: Me^+A^-, $Me_2^+A^{--}$, $Me_3^+A^{---}$, $Me^{++}A^{--}$, $Me^{+++}A_3^-$. உன் விடையை நீராற்பகுப்பு சமன்பாடுகளால் விளக்கு.

15. Na_2CO_3-ன் நீராற்பகுப்பை ஏன் மொத்தச் சமன்பாட்டால் குறிப்பிடக்கூடாது?

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + H_2CO_3 \ ?$$

நீராற்பகுப்பின் படிகளுக்கான சமன்பாட்டைக் கூட்டுவது எத் தறுவாய்களில் அநுமதிக்கத்தக்கது?

16. Na_2CO_3 மாங்கனீஸ் உப்புக் கரைசல்களிலிருந்து மாங்கனீஸ் கார்பனேட்டையும் அலுமினியம் உப்புக் கரைசல்களிலிருந்து அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடையும் ஏன் வீழ்படிவடையச் செய்கிறது என்று விளக்கு. இவ் வினைகளுக்கான சமன்பாடுகளையும் எழுது.

17. எம்முறைகளால் நீராற்பகுப்பை: (அ) அதிகரிக்கலாம்; (ஆ) குறைக்கலாம்? தொகுதி II, III வினைப்பொருள்கள் நீராற்பகுப்பு அடைவதைக் குறைப்பதன் நோக்கம் என்ன? இதை எப்படிச் செயல்படுத்துவது?

18. பின்வரும் உப்புகளின் நீராற்பகுப்பு மாறிலிகளைக் (எல்லா படிகளுக்கும்) கணக்கிடு: (அ) NH_4Cl; (ஆ) NH_4CN; (இ) $(NH_4)_2CO_3$; (ஈ) Na_3PO_4.

விடை: (அ) $5{\cdot}6\times10^{-10}$; (ஆ) 0·78; (இ) 10; $1{\cdot}3\times10^{-3}$;

(ஈ) $4{\cdot}5\times10^{-2}$; $1{\cdot}6\times10^{-7}$; $1{\cdot}3\times10^{-12}$

19. மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டிலுள்ள உப்புகள் ஒவ்வொன்றிற்கும் நீராற்பகுப்பு வீதத்தைக் கணக்கிடு. உப்பின் செறிவு (தேவைப்படும் இடங்களில்) $0{\cdot}1M$ என்று எடுத்துக்கொள்ளலாம்.

விடை: (அ) 0·0074%; (ஆ) 46·8% (இ) 76·0%; 3·5%;

(ஈ) 67·4%; 0·1%; 0·0004%.

20. ஈரியல்புச் சேர்மம் என்றால் என்ன? ஈரியல்பு ஹைட்ராக்சைடு $Pb(OH)_2$ எப்படி பிரிகை அடைகிறது? அமிலங்கள், காரங்களுடன் இது எப்படி வினைப்படுகிறது? இவ் வினைகளுக்கான சமன்பாடுகளை எழுது.

21. AlO_2^- நேர் அயனிகளை Al^{+++} எதிர் அயனிகளாக எப்படி மாற்றுவது?

22. கோசல் கொள்கை உதவியால் ஹைட்ராக்சைடுகளின் கார, ஈரியல்பு, அமிலப் பண்புகளை விளக்கு.

46. இரட்டை உப்புகளும் அணைவு உப்புகளும்

தொகுதி III, மேலும் அடுத்தபடியான தொகுதி எதிர் அயனிகளின் வினைகளை ஆராயும்போது $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $Fe(CN)_2$ முதலிய வழக்கமான உப்புகள் தவிர சிக்கலான இயைபு உடைய சேர்மங்களையும் சந்திக்க வேண்டியுள்ளது. இவைகள் சாதாரண படிகாரம் (ordinary alum) $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, குரோம் படிகாரம் $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, மோர் உப்பு (Mohr's salt) $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, பொட்டாசியம் ஃபெரோசயனைடு $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ முதலியன.

எளிமையான உப்புகளின் மூலக்கூறுகள் சேர்வதால் இப் பொருள்களின் மூலக்கூறுகள் தோன்றுகின்றன. சான்றாக

$$K_2SO_4 + Al(SO_4)_3 = 2KAl(SO_4)_2$$

$$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 = (NH_4)_2Fe(SO_4)_2$$

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

ஆகையால், இவைகளை மேல்நிலை (higher order) சேர்மங்கள் எனலாம். இத்தகைய சேர்மங்களின் மின்பிரிகை பகுப்பாய்வில் கணிசமான முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளது.

சில உதாரணங்களை ஆராயலாம். சிறிதளவு மோர் உப்பை $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ நீரில் கரைத்து கிடைக்கும் கரைசலுடன் $(NH_4)_2S$-ஐ சேர்த்து Fe^{++} உள்ளதா என்று கண்டுபிடி.

$$FeSO_4 + (NH_4)_2S = \downarrow FeS + (NH_4)_2SO_4$$

அல்லது

$$Fe^{++} + S^{--} = \downarrow FeS$$

கருநிற FeS வீழ்படிவு Fe^{++} அயனி உள்ளதைக் குறிக்கிறது. இச் சோதனை மோர் உப்புக் கரைசலில் Fe^{++} அயனிகள் உள்ளதைக் காட்டுகிறது. இதேபோல் மோர் உப்புக் கரைசலை எரிசோடாவுடன் வினைப்படுத்தினால் (சூடுபடுத்தும்போது NH_3 வெளிப்படுகிறது) NH_4^+ உள்ளதென்பதையும், பேரியம் குளோரைடுடன் சேர்க்கும்போது ($BaSO_4$ வீழ்படிவடைகிறது) SO_4^{--} இருப்பதையும் தெரிந்துகொள்கிறோம்.

இவைகளிலிருந்து மோர் உப்பு பின்வரும் சமன்பாட்டின்படி பிரிகை அடைகிறது என்பது தெரிகிறது.

$$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 = 2NH_4^+ + Fe^{++} + 2SO_4^{--}$$

படிகாரம் இதே முறையில் பிரிகை அடைகிறது.

$$KAl(SO_4)_2 = K^+ + Al^{+++} + 2SO_4^{--}$$

இந்த உப்புகள் பிரிகையின்போது அவைகள் எந்த எளிய உப்புகளிலிருந்து தோன்றினவோ அவ்வுப்புகளுடைய அயனிகளைக் கொடுக்கின்றன, அதாவது அவைகள் எளிய உப்புகளின் கலவையைப் போல் செயல்படுகின்றன. அத்தகைய சேர்மங்கள் இரட்டை உப்புகள் எனப்படும்.

இருப்பினும், மேல்நிலைச் சேர்மங்களெல்லாம் மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளில் உள்ளதைப்போல் பிரிகை அடைவதில்லை. சான்றாக, பொட்டாசியம் ஃபெரோசயனைடை ஆராயலாம். இவ்வுப்பின் கரைசலுக்கு $NaHC_4H_4O_6$ கரைசலைச் சேர்த்தால் தனிச் சிறப்புடைய வெண்ணிற படிக வீழ்படிவாக $KHC_4H_4O_6$ தோன்றுகிறது. இது கரைசலில் K^+ இருப்பதைக் காட்டுகிறது. இருப்பினும் கரைசலின் மற்றொரு பகுதிக்கு $(NH_4)_2S$-ஐச் சேர்க்கும்போது FeS வீழ்படிவடைவதில்லை. CN^--க்கான சோதனையும் பயனில்லை; Fe^{++} அல்லது CN^- தனியாகக் கொடுக்காத பல வினைகளை $K_4[Fe(CN)_6]$ கொடுக்கிறது. சான்றாக, $FeCl_3$-ஐச் சேர்த்தால் ஆழ்ந்த நீல நிற வீழ்படிவாக *பிரஷ்யன் நீலம் (Prussian blue) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ உண்டாகிறது. இவ் வினைக்கான சமன்பாடு

$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] = \downarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$$

$K_4[Fe(CN)_6]$ கரைசலில் Fe^{++} அல்லது CN^- அயனிகள் இல்லை,** $[Fe(CN)_6]^{==}$ அணைவு அயனிகள்தான் உள்ளன என்பதை இவைகள் காட்டுகின்றன; இவைகள் இவைகளுக்கே உரிய தனிச் சிறப்பான வினைகளைக் கொண்டுள்ளன. Fe^{++}, CN^- வினைகளி

* நீல நீர்வண்ணமாகப் (water-colour) பயன்படுகிறது.

** சரியாகச் சொல்வதென்றால்' இது மிகக் குறைவாக Fe^{++}, அல்லது CN^- அயனிகளைக் கொண்டுள்ளது. அணைவு அயனிகளும் அதன் கூறுகளான எளிய அயனிகளாகப் பிரிகை அடையும் என்பது பின்னர் காட்டப்படும். ஆனால், இப் பிரிகை வீதம் மிகமிகக் குறைவு.

லிருந்து இவைகளின் வினைகள் மாறுபட்டுள்ளன. ஆகையால், $K_4[Fe(CN)_6]$-ன் பிரிகையைப் பின்வருமாறு சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$K_4[Fe(CN)_6] = 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{=-}$$

இவ்வுப்பின் நீராற்பகுப்பினால் இது உறுதிப்படுத்தப் பட்டுள்ளது; இரும்பு அணைவு அயனி வடிவில் $[Fe(CN)_6]^{==}$ நேர்மின்முனைக்கு நகர்கிறது; எதிர்மின்முனைக்குச் செல்வதில்லை.

இந்தப் பண்புகளை உப்பின் வாய்பாட்டில் குறிப்பிடுவதற்கு இதை $K_4[Fe(CN)_6]$ என்று அணைவை உண்டாக்கக்கூடிய அணுக்களின் தொகுப்பைச் சதுர அடைப்புக் குறியில் எழுத வேண்டும்.

$K_4[Fe(CN)_6]$ போன்ற உப்புகள் உண்டாகும்போது அணைவுகள் தோன்றுகின்றன. இவைகள் எளிய கூறு அயனிகளின் தனிச் சிறப்பான பண்புகளைக் காட்டுவதில்லை. இச் சேர்மங்கள் அணைவுச் சேர்மங்கள் எனப்படும் (complex compounds) வகையைச் சார்ந்தவை. அணைவு உப்புகள் தவிர அணைவு அமிலங்கள், காரங்கள், சில மின்பகாப்பொருள்களும் (non-electrolytes) இவ்வகையைச் சேர்ந்தவைகள்தான்.

$[Fe(CN)_6]^{==}$ அணைவு அயனியில் ஒரு நேர் Fe^{++} அயனியும் ஆறு எதிர் CN^- அயனிகளும் சேர்ந்துள்ளன. மற்ற அணைவுகளில் NH_3, H_2O போன்ற நடுநிலை மூலக்கூறுகளும், மற்ற சில பொருள்களும் எதிர் அயனிகளுக்குப் பதில் உள்ளன.

உதாரணமாக, NH_3-ஐ $AgNO_3$ கரைசலுக்குச் சேர்த்தால், பின்வரும் வினை நிகழ்கிறது.

$$AgNO_3 + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]NO_3 + 2H_2O$$

அல்லது

$$Ag^+ + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O$$

$[Ag(NH_3)_2]^+$ அணைவு உண்டாவதால் Ag^+ அயனிக்கான சில வினைகள் நடைபெறுவதில்லை. $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ கரைசலுக்குக் குளோரைடைச் சேர்த்தால் AgCl வீழ்படிவடைவதில்லை. அதே போன்று Ag_3PO_4, $AgBrO_3$ வீழ்படிவுகள் Na_2HPO_4, $KBrO_3$ ஆகியவற்றைச் சேர்க்கும்போது உண்டாவதில்லை.

பகுப்பாய்வில் அணைவு உப்புகள் மிகுந்த முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளன. ஆகையால் அவைகளைப்பற்றி விரிவாக ஆராயலாம்.

47. அணைவுச் சேர்மங்களின் அமைப்பு

வெர்னருடைய ஈதல் கொள்கைப்படி (Werner's coordination theory, 1893) ஒரு நேர் மின்னேற்ற அயனி அணைவுச் சேர்மத்தின் மூலக்கூறுடைய மையத்தில் உள்ளது. இதற்கு மைய அயனி என்று பெயர். இதனருகிலுள்ள எதிர்மின்னேற்ற அயனிகள் அல்லது நடுநிலை மூலக்கூறுகளான லிகாண்டுகளும் பிணைக்கப் பட்டுள்ளன, அல்லது ஒருங்கிணைகின்றன. மைய அயனியும் அதைச் சூழ்ந்துள்ள லிகாண்டுகளும் சேர்ந்த தொகுப்பிற்கு உள் ஈதல் கோளம் (inner co-ordination sphere) எனப்படும். பெரும்பாலான சேர்மங்களில் எதிர் அல்லது நேர் அயனிகளடங்கிய வெளி ஈதல் கோளமும் உள்ளது.

வெளிக் கோளத்திலுள்ள அயனிகள் மைய அயனியுடன் அயனிப் பிணைப்பால் பிணைந்துள்ளன; அதாவது அப்பொருளை நீரில் கரைக்கும்போது அவைகள் அயனிகளாகப் பிரிந்து செல்கின்றன. மாறாக மைய அயனிக்கும் லிகாண்டுகளுக்கும் இடையிலுள்ள பிணைப்பு அயனிப் பிணைப்பு அன்று. ஆகையால், இச் சேர்மத்தை நீரில் கரைக்கும்போது உள் ஈதல் கோளம் பிரிகை அடைவதில்லை. சான்றாக, $K_4[Fe(CN)_6]$-ல் மைய அயனி Fe^{++}, லிகாண்டுகள் CN^- அயனிகள். வெளி ஈதல் கோளத்தில் K^+ அயனிகள் உள்ளன. சதுர அடைப்புக் குறியினுள் உள்ள $[Fe(CN)_6]$ தொகுதி உள் ஈதல் கோளம். இதுதான் இச் சேர்மத்தை நீரில் கரைக்கும்போது $[Fe(CN)_6]^{==}$ அணைவு அயனியை கொடுக்கிறது.

மைய அயனி, லிகாண்டுகள் ஆகியவற்றின் மின்னேற்றங்களுடைய குறிக்கணக்குக் கூட்டுத்தொகையே (algebraic sum) அணைவு அயனியின் மின்னேற்றமாகும். சான்றாக, $[Fe(CN)_6]^{==}$ அயனியின் மின்னேற்றம் $= (+2) + (-6) = -4$.

லிகாண்டுகள் நடுநிலை மூலக்கூறுகளாயிருந்தால் அணைவின் மின்னேற்றமும் மைய அயனியின் மின்னேற்றமும் சமமாயிருக்கும்; சான்றாக, $[Ag(NH_3)_2]^+$ அயனியின் மின்னேற்றமும் Ag^+ அயனியின் மின்னேற்றமும் ஒத்துள்ளன.

வெளி ஈதல் கோளத்தின் இயைபைக் கொண்டும் அணைவின் மின்னேற்றத்தைத் தெரிந்துகொள்ளலாம். அணைவின் மின்னேற்

றத்தைக் கண்டுபிடித்துவிட்டால் மைய அயனியின் மின்னேற்றம் தெரியாதிருந்தால் அதையும் கணக்கிடலாம். சான்ருக, Na_3 $[Co(NO_2)_6]$ அணைவுச் சேர்மத்தில் $3Na^+$ அயனிகள் (ஓரலகு மின்னேற்றமுள்ள) வெளிக் கோளத்தில் உள்ளன. எல்லா மூலக் கூறுகளும் நடுநிலையாக இருப்பதால் $[Co(NO_2)_6]^{---}$ அணைவின் மின்னேற்றம்-3ஆக இருக்கவேண்டும். இருப்பினும் NO_2^- அயனி, லிகாண்டுகளின் மொத்த மின்னேற்றம்-6 ஆக இருப்பதால் மைய அயனியின் மின்னேற்றம் +3.

ஒரு மைய அயனியில் அணைப்பு அடைந்துள்ள லிகாண்டுகளின் மொத்த எண்ணிக்கை அந்த மைய அயனியின் ஈதல் எண்ணாகும் (coordination number). பெரும்பாலான மைய அயனிகளின் (Cr^{+++}, Co^{+++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Zn^{++}, Ni^{++}, Pt^{++++} முதலியன) ஈதல் எண் 6. Cd^{++}, Cu^{++}, Hg^{++}, Pt^{++} முதலிய அயனிகளின் ஈதல் எண் 4. மற்ற ஈதல் எண்களையும் சில சேர்மங்களில் பார்க் கிறோம். உதாரணமாக 2, 3, 8 முதலியன.

அணைவுச் சேர்மங்களின் வேதியியலில் அணுக்கள், அயனிகள் ஆகியவற்றின் இணைதிறனைப் போலவே ஈதல் எண்ணும் முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளது. இணைதிறனைப் போலவே ஈதல் எண்ணும் செய்முறை முக்கியத்துவம் பெற்றது. ஏனென்றால், ஈதல் எண் தெரிந்தால் பல்வேறு அணைவுச் சேர்மங்களின் வாய்பாடுகளை எழுத இயலுகிறது.

சான்ருக, Cd^{++} அயனியின் ஈதல் எண் 4 என்று நாம் அறிந்து கொண்டால் இந்த அயனி உண்டாக்கும் அணைவு அமைன்களின் வாய்பாடுகள் பின்வருமாறு இருக்கவேண்டும் என்று முடிவு செய்யலாம்.

$$[Cd(NH_3)_4]Cl_2\ ,\ [Cd(NH_3)_4]SO_4\ ,\ [Cd(NH_3)_4](OH)_2$$

முதலியன.

இதேபோல் கேட்மியத்தின் அணைவு சயனே சேர்மங்கள் பின்வரும் வாய்பாடுகளைப் பெற்றிருக்கவேண்டும்.

$$K_2[Cd(CN)_4]\ ,\ Na_2[Cd(CN)_4]$$

இவைகளிலுள்ள அணைவு அயனியில் ஈரிணைதிறன் Cd^{++} அயனியும், நான்கு ஓரிணைதிறன் CN^- அயனிகளும் இருப்பதால், அணைவு அயனி இரண்டு அலகு எதிர் மின்னேற்றமுடைய நேர் அயனியாக இருக்கவேண்டும்.

சில சூழ்நிலைகளின் ஒரு மைய அயனி அதன் அதிகபட்ச ஈதல் எண்ணை அடையாதிருக்கலாம். அத்தகைய சேர்மங்கள் அபூரித ஈதல் (co-ordination unsaturated) சேர்மங்கள் எனப்படும்.

இதற்கான முக்கியமான ஒரு நிபந்தனை வினைப்படும் பொருள்களின் செறிவு என்று A. K. பாப்கோ (A. K. Babko) காட்டினர். சான்ருக, ஃபெரிக் உப்புகளும் தயோசயனேட்டுகளும் (HCNS-ன் உப்புகள்) மிகையான CNS^- அயனிகளின் முன்னிலையில் $[Fe(CNS)_6]^{---}$ அணைவு உண்டாகிறது. இதில் Fe^{+++} அயனியின் ஈதல் எண் 6. இதுவே இதன் அதிகபட்ச ஈதல் எண்ணாகும். CNS^- செறிவைக் குறைத்துக்கொண்டே சென்ருல் பல அபூரித ஈதல் சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன. $[Fe(CNS)]^{++}$ அணைவில் மிகவும் குறைந்தபட்ச ஈதல் எண் 1 உள்ளது.

ஓரிணைதிறன் அயனிகளும் NH_3, H_2O, C_2H_5OH (எத்தில் ஆல்கஹால்) C_5H_5N (பிரிடின்) போன்றவைகள் அணைவில் ஓர் ஈதல் நிலையை மட்டும் கைப்பற்றுகின்றன. இருப்பினும் சில லிகாண்டுகள் இரண்டு ஈதல் நிலைகளைக் கைப்பற்றுகின்றன. இவைகளில் $H_2N{-}NH_2$ ஹைட்ரஜீன், $H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$ எத்திலீன் டைஅமைன் போன்ற மூலக்கூறுகள் $C_2O_4^{--}$, CO_3^{--}, SO_4^{--} முதலிய ஈரிணைதிறன் அயனிகள் அடங்கும். இத்தகைய இருநிலை லிகாண்டுகள் அணைவை உண்டாக்கும் அயனியுடன் இரண்டு இடங்களில் பிணைந்துள்ளன; சான்ருக, ஹைட்ரஜீன் மூலக்கூறின் இரண்டு நைட்ரஜன் அணுக்களும் பிணைந்துள்ளன.

மெண்டலீஃபின் தனிம வரிசை அட்டவணையில் உள்ள நீள் வரிசைகளின் நடுவிலுள்ள தனிமங்களுக்கும் தொகுதி VIII தனிமங்களுக்கும் அணைவுகளை உண்டாக்கும் நாட்டம் மிகுதியாயுள்ளது. இவ் வுலோகங்களின் எதிர் அயனிகள் பெரும்பாலும் மைய அயனியாகச் செயல்பட்டுப் பலவகையான அணைவுச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன.

வழக்கமான இணைதிறன்பற்றிய கருத்துகள் அணைவுச் சேர்மங்கள் தோன்றுவதற்குப் பொருந்தவில்லை, பொருள்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்புக் கொள்கையின் அடிப்படையில் இதைப் பலவிதங்களில் பொருள்படுத்தலாம்.

அணைவை உண்டாக்கும் அயனிக்கும் லிகாண்டுகளுக்கும் இடையில் ஏற்படும் நிலைமின் விசை இதற்குக் காரணம் என்று கருதலாம். மாறுபட்ட மின்னேற்றங்கள் சமமாக இருந்தாலும்

இல்லையென்றாலும் அவைகளிடையே நிலைமின் விசைகள் ஏற்படு கின்றன. சான்றாக, Fe^{++}, அயனி இரண்டு CN^- அயனிகளைக் கவர்ந்து நடுநிலை மின் இயல்புடைய $Fe(CN)_2$ மூலக்கூறைக் கொடுக் கலாம்; ஆனால் இது தோன்றிய பின்னரும் Fe^{++} அயனிக்கு மாறு பட்ட மின்னேற்றமுடைய அயனிகளைக் (எதிர் மின்னேற்ற) கவரும் இயல்பைக் கொண்டுள்ளது. ஆகையால் Fe^{++} அயனி கரைசலில் மிகையான CN^- அயனிகளைச் சந்திக்கும்போது இரண்டு CN^- அயனிகளோடு மட்டும் சேராது. அதைச் சுற்றியுள்ள எல்லா CN^- அயனிகளையும் கவர்கிறது. இருப்பினும், ஒரு குறிப்பிட்ட எண் ணிக்கையுள்ள CN^- அயனிகளுடன்தான் உரிமை கொள்ளும்; ஏனென்றால், CN^- அயனிகள் Fe^{++} அயனியின் மிக அருகில் நெருங்கிக் கைப்பற்றக்கூடிய நிலைகள் கட்டுப்படுத்தப்பட்டுள்ளன.

அதே வேளையில் Fe^{++} கவரும் CN^- அயனிகள் ஒன்றிற் கொன்று ஒத்த மின்னேற்றத்தின் காரணமாக விலக்கிக் கொள் கின்றன. Fe^{++} அயனி கவரும் CN^- அயனிகளின் எண்ணிக்கை அதிகமாயிருந்தால் அவைகளிடையே எழும் விலகல் விசைகளும் அதிகரிக்கும். இந்த விலகல் விசை Fe^{++}, CN^- அயனிகளிடை யேயுள்ள கவர்ச்சி விசைகளைவிட அதிகமாயிருந்தால் அவைகள் பிணைப்படைய வாய்ப்பே இராது. ஆனால், இத்தறுவாயில் Fe^{++} அயனியுடன் ஆறு CN^- அயனிகள் பிணைகின்றன. அதாவது $[Fe(CN)_6]^{==}$ அணைவு உண்டாகிறது.

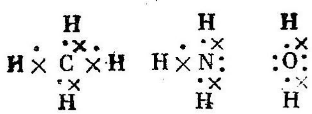
NH_3, H_2O போன்ற பொருள்களின் நடுநிலை மூலக்கூறுகள் லிகாண்டுகளாயிருந்தால் அவைகள் இருமுனைகளாயிருப்பதன் காரணமாக மைய அயனியுடன் பிணைகிறது; ஆகையால், மைய அயனியுடன் இவைகள் ஒரு குறிப்பிட்ட முறையில் நெறிப் படுகின்றன (orient), கவரப்படுகின்றன.*

மைய அயனிக்கும் லிகாண்டுகளுக்கும் இடையே ஒரு சிறப்பு வகையான சகபிணைப்பு உண்டாவதால் அணைவுச் சேர்மங்கள் தோன்றுவதற்கான வாய்ப்பு அதிகமாயுள்ளது.

அணுக்கள் எலக்ட்ரான் ஜோடிகளைப் பகிர்ந்து கொள்வதால் சகபிணைப்பு உண்டாகிறது என்று பொது வேதியியலில் படித் துள்ளோம். சான்றாக, கீழ்க்காணும் மூலக்கூறுகளில் எலக்ட்ரான் அமைப்புகள் தரப்பட்டுள்ளன. ஹைட்ரஜன் அணுக்களால் தரப்

* பகுதி 11-ல் கரைப்பானேற்றி, நீரேற்றி பற்றிய விளக்கங்களைப் பார்க்க.

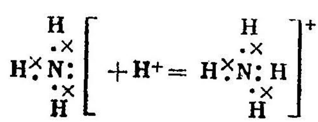
பட்ட எலட்ட்ரான்கள் பெருக்கல் குறிகளாகவும் மற்ற அணுக்களின் எலக்ட்ரான்கள் புள்ளிகளாகவும் காட்டப்பட்டுள்ளன. பகிர்ந்து



கொள்ளப்பட்ட ஜோடி எலக்ட்ரான்களில் ஒவ்வொன்றும் ஒரு அணுவால் தரப்பட்டுள்ளது.

பகிர்ந்து கொள்ளப்பட்டுள்ள எலக்ட்ரான் ஜோடிகள் ஒரே அணுவால் கொடுக்கப்படும் மற்றொரு வாய்ப்பும் உள்ளது. அம்மோனியா மூலக்கூறில் பகிர்தலில் ஈடுபடாதிருக்கும் எலக்ட்ரான் ஜோடி (lone pair) ஒன்று நைட்ரஜனில் (நைட்ரஜன் அணுவிற்கு மட்டும் சொந்தமான) உள்ளது. இது H+ அயனியுடன் இந்த எலக்ட்ரான்களைப் பகிர்ந்துகொள்கின்றன.

அப்போது அம்மோனியம் அயனி உண்டாகிறது; இதையும் அமைன்களைப் போன்று ஓர் அணைவுச் சேர்மம் என்று கருதலாம். அம்மோனியம் அயனி உண்டாவதைப் பின்வருமாறு விளக்கமாகக் குறிப்பிடலாம்.



ஓர் அணுவால் மட்டும் வழங்கப்பட்ட ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான்களை இரண்டு அணுக்கள் பகிர்ந்து கொள்வதால் உண்டாகும் பிணைப்பிற்கு ஈதல் பிணைப்பு (co-ordinate bond) அல்லது வழங்கி வாங்கி (donor acceptor) பிணைப்பு என்று பெயர். எலக்ட்ரான் ஜோடியை வழங்கும் அணு, வழங்கி அணு எனவும் மற்றோர் அணு வாங்கி அணு எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன. ஈதல் பிணைப்பை ஓர் அம்புக்குறியால் குறிப்பிடுகிறோம். வழங்கி அணுவிலிருந்து, வாங்கி அணுவிற்கு அம்புக்குறி நீட்டப்படுகிறது. இந்த குறியீட்டு முறையால் மேற்காணும் அமைப்பைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்:

$$\begin{array}{c}H\\|\\H-N\\|\\H\end{array}+H^+=\left[\begin{array}{c}H\\|\\H-N\rightarrow H\\|\\H\end{array}\right]^+$$

அணுக்களிடையே ஈதல் பிணைப்பு ஏற்படுவதால் மற்ற பல அணைவுகளும் உண்டாகின்றன; சான்றாக,

$$4NH_3+Cd^{++}=\left[\begin{array}{c}NH_3\\\downarrow\\H_3N\rightarrow Cd\leftarrow NH_3\\\uparrow\\NH_3\end{array}\right]^{++}$$

பல நீரேற்றி படிகப் பொருள்கள் அவைகளின் பண்புகளின் காரணமாக அணைவுச் சேர்ம வகையைச் சார்ந்தவை என்று கருதப்படுகின்றன. இதையும் முன்காட்டியவாறே விளக்கலாம். இவைகளுக்கான மாதிரி எடுத்துக்காட்டுகள்* பின்வருவனவாகும்:

$$[Cr(OH_2)_6]Cl_3\,,\ [Co(OH_2)_6](NO_3)_2\,,\ [Cu(OH_2)_4]SO_4\cdot OH_2$$

பல அணைவுச் சேர்மங்கள் உள்ளன. மெண்டலீஃப் அவர் காலத்தில் குறிப்பிட்டதுபோல் .இச் சேர்மங்களின் ஆராய்ச்சி அறிவியல், செய்முறை முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது. இம் முதுபெரும் சிந்தனையாளர், அறிவியலாளர் கூறியதைப் பின்பற்றி L. A. சுகேவ் (L. A. Chugaev), N. S. குர்னகோவ் (N. S. Kurnakov) போன்ற பெருமதிப்பிற்குரிய வேதியியலாளர்கள் இப் பிரச்சினையை ஆராய்வதில் மிகுந்த கவனம் செலுத்தினார்கள்.

48. அணைவுகளின் நிலைத்தன்மை

பிரிகை இயல்பு, பகுப்பாய்வு வினைகளில் செயல்படும் முறை ஆகியவற்றை அடிப்படையாகக்கொண்டு மேல்நிலைச் சேர்மங்களை இரண்டு வகைகளாகப் பிரிக்கிறோம். அவைகள் இரட்டை உப்புகள், அணைவுச் சேர்மங்கள் என்பனவாகும். இருப்பினும், இதைக்கூர்ந்து ஆராயும்போது இரட்டை உப்புகளுக்கும், அணைவுச் சேர்மங்

* நீரேற்றிப் படிகப்பொருள்களில் மைய அயனிக்கும் நீர் மூலக் கூறுகளுக்கும் இடையேயுள்ள பிணைப்பு ஆக்சிஜன் அணுமூலம் ஏற்படுகிறது; எனவே, இத்தறுவாய்களில் நீர் OH_2 என்று குறிப்பிடப்படுகிறது.

களுக்கும் இடையிலுள்ள எல்லைக்கோடு தெளிவானதல்ல என்பது தெரிகிறது.

சான்றாக இரட்டை உப்புகளின் செறிவு மிகுந்த கரைசல்களில் அணைவு அயனிகளும் எளிய அயனிகளும் உள்ளன என்பது சோதனை மூலம் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது. உதாரணமாக மோர் உப்புக் கரைசல் $[Fe(SO_4)_2]^{--}$ அயனிகளை கொண்டுள்ளது. மாறாக அணைவு அயனிகளும் சிதைந்து எளிய அயனிகளைக் கொடுக்கின்றன. இதை பின்வரும் சோதனையிலிருந்து தெரிந்து கொள்ளலாம்.

$AgNO_3$ கரைசலுக்கு NH_4OH கரைசலை அம்மோனியா மணம் வரும்வரை சேர். முன்பு கூறியதுபோல் $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ அணைவு உப்பு தோன்றுகிறது. ஆகையால் $KBrO_3$, KCl ஆகியவற்றை கரைசலுக்குச் சேர்த்தால் $AgBrO_3$, AgCl வீழ்படிவடைவதில்லை. $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ கரைசலை தனித்தனியாக KBr, KI, H_2S ஆகியவற்றுடன் வினைப்படுத்து. Ag^+ அயனிக்கான இந்த வினைப் பொருள்கள் Ag^+ அயனியுடன் AgBr (மஞ்சள்), AgI (மஞ்சள்), Ag_2S (கருப்பு) வீழ்படிவுகளைக் கொடுக்கும். $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ கரைசலும் இந்த வினைகளின்போது வீழ்படிவுகளைக் கொடுக்கிறது.

முதல் இரண்டு வினைகளிலும் $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ அணைவு உப்பின் மாதிரிப் பண்புகளை காட்டுகின்றன. கடைசி மூன்றிலும் இரட்டை உப்பு போல் செயல்படுகிறது.

எனவே $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ கரைசலில் Ag^+ அயனிகளும் $[Ag(NH_3)_2]^+$ அணைவு அயனிகளுடன் உள்ளன என்பது இவைகளிலிருந்து தெரிகிறது. இருப்பினும் AgBr, AgI, Ag_2S போன்ற உப்புகளின் கரைதிறன் பெருக்கத்தை எட்டும் அளவிற்கு Ag^+ அயனி குறைவாக உள்ளது. ஆனால் அதிகமாகக் கரையும் $AgBrO_3$, AgCl போன்றவற்றின் கரைதிறன் பெருக்கத்தை அடைய முடியவில்லை. அணைவு உப்புகள் பல படிகளில் பிரிகை அடைகின்றன என்பது இதிலிருந்து தெரிகிறது.

முதல்படி

$$[Ag(NH_3)_2]NO_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + NO_3^- \quad (1)$$

இரண்டாம் படி

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2\,NH_3 \quad (2)$$

முதல்படி பிரிகை ஒரு மிகுஅளவு மின்பகுளியினுடையதைப் போலுள்ளது. அதாவது முழுமையாக நடைபெறுகிறது. ஆனல் இரண்டாவது படி பிரிகை இலேசாகவுள்ளது. அதை ஒரு மாறிலியால்* குறிப்பிடலாம்.

$$\frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = K_{\text{நிலையில்லாமை}} = 6{\cdot}8 \times 10^{-8}$$

இம்மாறிலியின் மதிப்பு அதிகமாயிருந்தால் அணைவுச் சேர்மம் அதிகமாக பிரிகை அடையும். நிலைத்தன்மை குறைவாக இருக்கும். இது நிலையில்லாமை மாறிலி (instability constant) எனப்படும். பெரும்பாலான முக்கியமான அணைவுச் சேர்மங்களின் நிலையில்லாமை மாறிலிகள் அட்டவணை V-இல் (பிற்சேர்க்கையைப் பார்) கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

வெவ்வேறு அணைவுகளின் நிலையில்லாமை மாறிலிகள் பெரிதும் வேறுபட்டுள்ளன என்பதை அட்டவணை V காட்டுகிறது.

சான்ருக $[Ag(S_2O_3)]^-$ அணைவின் நிலையில்லாமை மாறிலி 1×10^{-13} $[Ag(CN)_2]^-$-இன் மாறிலி 1×10^{-21}. ஆகையால் பட்டியலில் குறிப்பிட்டுள்ள மூன்று அணைவுகளில் $[Ag(NH_3)_2]^+$ குறைந்தபட்ச நிலைத்தன்மை பெற்றது. $[Ag(CN)_2]^-$ அதிகமான நிலைத்தன்மை உடையது.

ஒருஅணைவின் நிலையில்லாமை மாறிலியின் மதிப்பு தெரிந்தால் அந்த அணைவு உப்பின் கரைசலில் உள்ள எளிய அயனிகளின் செறிவை கொள்கையளவில் கணக்கிடலாம். இது பின்வரும் எண்மான எடுத்துக்காட்டுகளால் விளக்கப்பட்டுள்ளன.

எடுத்துக்காட்டு 1. 0·01M (அ) $[Ag(NH_3)_2]NO_3$
(ஆ) $K[Ag(CN)_2]$

கரைசல்களிலுள்ள Ag^+ அயனியின் செறிவை கணக்கிடு.

ஆகையால்

$$x = [Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{6{\cdot}8 \times 10^{-10}}{4}} = 5{\cdot}5 \times 10^{-4} \text{ கி. அயனி/லிட்டர்}$$

$[Ag(CN)_2]$ அணைவிற்கான கணக்கீடும் இதை ஒத்துள்ளது.

---

* அணைவு அயனியின் மோலார் செறிவு அதன் வாய்பாட்டை சதுர அடைப்புக்குறியில் எழுதி குறிப்பிடப்படுகிறது.

$$K_{\text{நிலையில்லாமை}} = \frac{x \cdot (2x)^2}{0{\cdot}01} = 1 \times 10^{-21}$$

$$\text{மேலும்} \quad x = [Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{1 \times 10^{-23}}{4}} = 1{\cdot}4 \times 10^{-8} \text{ கி.அயனி/லிட்டர்.}$$

அணைவின் நிலையில்லாமை மாறிலியின் மதிப்பு அதிகமாயிருந்தால் அணைவுச் சேர்மத்தின் செறிவு குறிப்பிட்ட அளவு உள்ள போது அதையொத்த எளிய அயனிகளின் செறிவும் அதிகமாயிருக்கும். சான்ருக அதிகமான நிலையில்லாமை மாறிலியை ($6{\cdot}8 \times 10^{-8}$) உடைய $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ அணைவை ஆராயலாம். $K[Ag(CN)_2]$ அணைவின் நிலையில்லாமை மாறிலி குறைவாக (1×10^{-21}) உள்ளது. 0·01 கரைசல்கள் இவையிரண்டின் Ag^+ அயனிகள் செறிவை ஒப்பிட்டால் முதல் அணைவிலுள்ளதன் செறிவு இரண்டாவதிலுள்ளதன் செறிவைப்போல் 40,000 மடங்கு அதிகமாயுள்ளது. Ag^+ அயனிகளின் செறிவுகளிலுள்ள இந்த வேறுபாடுகள் பகுப்பாய்வு வினைகளில் மாற்றத்தை ஏற்படுத்துகிறது. Ag^+ அயனியின் பல்வேறு வீழ்படிவடைதல் வினைகளின் எண்ணிக்கை Ag^+ அயனியின் செறிவு குறையும்போது குறைகிறது. ஏனென்ருல் கரைதிறன் பெருக்கத்தை எட்ட இயலாத சுமாராகக் கரையும் வெள்ளி உப்புகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கிறது.

இப்படிக் கொள்கை அளவில் ஆராயப்பட்டவைகள் சோதனை மூலம் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளன. இது அட்டவணை 16-இல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இதில் Ag^+ அயனிக்கான வினைபொருள்கள் வெள்ளியின் அணைவுச் சேர்மங்களின்மீது ஏற்படுத்தும் விளைவுகள் ஒப்பிடப்பட்டுள்ளன.

வீழ்படிவடைதல் வினைகளில் ஒரு அணைவு உப்பின் பண்பு, அந்த அணைவின் நிலையில்லாமை மாறிலிக்கும், வீழ்படிவடையும் சேர்மத்தின் கரைதிறன் பெருக்கத்திற்கும் இடையிலே உள்ள விகிதத்தைச் சார்ந்துள்ளது என்பது இதிலிருந்து தெரிகிறது. $K_{\text{நிலையில்லாமை}}$ அதிகரித்தாலும், கரைதிறன் பெருக்கம் குறைந்தாலும் வீழ்படிவடைதலின் நிகழ்ச்சித் தகவு அதிகரிக்கிறது.

அணைவில் ஈதல் தொகுதிகளாக இருக்கும் அயனிகளின் செறிவு, கரைசலில் மிகையாக இருந்தால் வீழ்படிவடைதல் வினையின் போக்கு பெருத்த மாற்றம் அடைகிறது.

சான்ருக $Na_2S_2O_3$-ஐ $Na[Ag\ S_2O_3]$ அணைவு உப்புக் கரைசலுக்குச் சேர்த்தால் $S_2O_3^{--}$ பொது அயனிகள் அணைவின் பிரிகை வீதத்தைக் குறைக்கிறது. ஆகையால் Ag^+ செறிவும் குறைகிறது. $Na_2S_2O_3$ சிறிது மிகையாக இருந்தால்* KBr-டன் வீழ்படிவு

அட்டவணை 16 Ag^+ அயனிகளுக்கான வினைபொருள்கள் எளிய அணைவு வெள்ளி உப்புக் கரைசலுடன் வினைப்படுதல் *

Ag^+ அயனிக்கான வினைபொருள்கள்	Ag-ஐ கரைசலில் கொண்டுள்ள அயனிகள்			
	Ag^+	$[Ag(NH_3)_2]^+$ K நிலையில்லாமை $=6{\cdot}8\times10^{-8}$	$[AgS_2O_3]^-$ K நிலையில்லாமை $=1\times10^{-13}$	$[Ag(CN)_2]^-$ K நிலையில்லாமை $=1\times10^{-21}$
$KBrO_3$	வெண்ணிற வீழ்படிவு $AgBrO_3$ $SP=5{\cdot}8\times10^{-5}$	—	—	—
KCl	வெண்ணிற வீழ்படிவு AgCl $SP=1{\cdot}5\times10^{-10}$	—	—	—
KBr	மஞ்சளான வீழ்படிவு AgBr $SP=7{\cdot}6\times10^{-13}$	AgBr	—	—
KI	மஞ்சள் வீழ்படிவு AgI $SP=1{\cdot}5\times10^{-16}$	AgI	AgI	—
H_2S	கருப்பு வீழ்படிவு Ag_2S $SP=1{\cdot}6\times10^{-49}$	Ag_2S	Ag_2S	Ag_2S

* பின்வரும் வினையால் $Na[AgS_2O_3]$ உண்டாகும்போது மிகையான $Na_2S_2O_3$ இருக்கிறது. $AgNO_3+Na_2S_2O_3=Na[AgS_2O_3]+NaNO_3$

** கோடு குறி வீழ்படிவு இல்லை என்பதைக் குறிக்கிறது.

தோன்றவில்லையென்று தெளிவாகக் கணக்கீடு காட்டுகிறது. இது இல்லையென்றால் மிகையாக AgBr வீழ்படிவடைகிறது. இது எடுத்துக்காட்டு இரண்டால் விளக்கப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு 2. $Na[AgS_2O_3]$, KBr ஆகியவற்றின் 0·02M கரைசல்களை சம கனஅளவில் கலந்தால் AgBr வீழ்படிவடைகிறதா என்று கணக்கீடு மூலம் கண்டுபிடி. (அ) $Na_2S_2O_3$ இல்லாதபோது (ஆ) மிகையான $Na_2S_2O_3$ முன்னிலையில்.

விடை: $Na[Ag\ S_2O_3]$, KBr ஆகியவற்றின் 0·02M கரைசல்களை சம கன அளவில் கலக்கும்போது ஒவ்வொரு பொருளின் செறிவும் பாதியாகக் குறைக்கப்படுகிறது. அதாவது 10^{-2}M ஆகிறது. இதை கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டு $[Ag^+] = [S_2O_3^{--}] = x$ என்பதையும் மனத்தில் கொண்டால்,

$$K_{\text{நிலையில்லாமை}} = \frac{[Ag^+]\cdot[S_2O_3^{--}]}{[Ag\ S_2O_3]^-} = \frac{x^2}{10^{-2}} = 10^{-13}$$

எனவே $x = 3{\cdot}3 \times 10^{-8}$ கி. அயனி/லிட்டர்.

ஆகையால்

$$[Ag^+]\cdot[Br^-] = 3{\cdot}3 \times 10^{-8}.\ 10^{-2} = 3{\cdot}3 \times 10^{-10}$$

இது Ag Br-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட ($7{\cdot}7 \times 10^{-3}$) அதிகமாயிருப்பதால் Ag Br வீழ்படிவடைய வேண்டும். இருப்பினும் சோதனை மூலம் வீழ்படிவு உண்டாகவில்லை என்பது தெரிகிறது. கொள்கை அடிப்படையில் செய்யப்பட்ட கணக்கீடும் சோதனையின் முடிவும் ஒத்திருக்காததற்கான காரணத்தை Ag^+ அயனி செறிவை பெரிதும் குறைக்கக்கூடிய மிகையான $Na_2S_2O_3$ எப்போதும் $Na[Ag\ S_2O_3]$ கரைசலில் உள்ளது என்பதை கணக்கிலெடுத்துக்கொண்டால் விளக்கலாம். இவ்விளக்கத்தை சரிபார்க்க தரப்பட்ட சூழ்நிலையில் Ag Br வீழ்படிவடைவதை இயலாததாக்கும் கரைசலிலுள்ள $S_2O_3^{--}$ அயனிகளின் செறிவை கணக்கிடலாம். எந்த உயர்ந்த பட்ச Ag^+ அயனி செறிவில் Ag Br வீழ்படிவடையாமல் உள்ளது என்பதை Ag Br-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்திலிருந்து முதலில் கண்டுபிடிப்போம்.

$$[Ag^+]\cdot[Br^-] = 7{\cdot}7 \times 10^{-13} \text{ மேலும் } [Ag^+] = 7{\cdot}7 \times 10^{-13} : 0{\cdot}01$$

இவ்விதம் $= 7{\cdot}7 \times 10^{-11}$ கி. அயனி/லிட்டர்.

அணைவின் நிலையில்லாமை மாறிலி சமன்பாட்டிலிருந்து $S_2O_3^{--}$ அயனியின் செறிவு எவ்வளவு உள்ளபோது Ag+ அயனி செறிவு $7{\cdot}7\times10^{-11}$ கி. அயனி/லிட்டர் உள்ளது என்று கண்டு பிடிக்கலாம்.

$$\frac{[Ag^+]\cdot[S_2O_3^{--}]}{[Ag\,S_2O_3]^-}=\frac{7{\cdot}7\times10^{-11}\times[S_2O_3^{--}]}{10^{-2}}=1\times10^{-13}$$

மேலும்

$$[S_2O_3^{--}]=\frac{1\times10^{-15}}{7{\cdot}7\times10^{-11}}=1{\cdot}3\times10^{-5} \text{ கி. அயனி/லிட்டர்}$$

Ag Br வீழ்படிவடைவதைத் தடுக்க $Na_2S_2O_3$ சிறிது மிகையாக இருந்தாலே போதும் என்பதை கணக்கீடு காட்டுகிறது. அத் தகைய அளவு மிகையான $Na_2S_2O_3$ எப்போதும் அணைவு உப்புக் கரைசல்களில் உள்ளது. Ag Br-க்கு மாறாக அணைவு அயனியின் செறிவைப்போல் (10^{-2} கி. அயனி/லிட்டர்) $Na_2S_2O_3$-இன் செறிவு ஏழு மடங்கு மிகையாக இருந்தால்தான் AgI வீழ்படிவடைவதை தடுக்க இயலும். Ag_2S வீழ்படிவடைவதைத் தடுக்கத் தேவைப் படும் மிகையான செறிவு 9000 மடங்கு இருக்க வேண்டும்.

எனவே அணைவு உப்புக் கரைசலுக்கு KBr-ஐ சேர்த்தால் Ag Br வீழ்படிவடையாது. ஆனால் KI, H_2S ஆகியவை முறையே AgI, Ag_2S ஆகியவை வீழ்படிவடையச் செய்கின்றன.

அணைவை உண்டாக்கும் அயனி சுமாரான கரைதிறனுள்ள உப்பாக மாறுவதால் மேற்காணும் வினைகளில் அணைவுகள் சிதை கின்றன. நிலைத்தன்மை அதிகமுள்ள அணைவுகள் உண்டாவ தாலும் அணைவுகள் சிதைகின்றன. சான்றாக $[Ag(NH_3)_2]Cl$ கரை சலுடன் KCN பின்வருமாறு வினைபடுகிறது.

$$[Ag(NH_3)_2]Cl+2KCN=K[Ag(CN)_2]+KCl+2NH_3$$

அல்லது

$$[Ag(NH_3)_2]^++2CN^-=[Ag(CN)_2]^-+2NH_3$$

ஈதல் தொகுதிகளை பிணைத்தும் அணைவுகளை சிதைக்கலாம். ஆழ்ந்த நீலநிற காப்பர் அணைவு உப்பு $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ கரைச லுக்கு H_2SO_4 போன்ற அமிலத்தைச் சேர்த்தால் வெளிர் நீல நிற மாகிறது. அம்மோனியா மூலக்கூறுகள் H+ அயனியுடன் வினைப்

பட்டு நிலைத்தன்மை மிக்க NH_4^+ அயனிகள் உண்டாவதால் ஆழ்ந்த நீல நிறத்திற்குக் காரணமான $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ அயனிகள் சிதைகின்றன; முடிவில் கிடைக்கும் வெளிர் நீலநிற கரைசலுக்குக் காரணம் Cu அயனிகள்தான்.

நிகழும் வினை $[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2(NH_4)_2SO_4$

அல்லது $[Cu(NH_3)_4]^{++} + 4H^+ = Cu^{++} + 4NH_4^+$

மிகவும் வீரியமற்ற அமிலங்களின் நேர் அயனிகள் ஈதல் தொகுதிகளாயுள்ள அணைவுகளை அமிலமாக்கும்போது அணைவுகள் சிதைவடைகின்றன. ஏனென்றால் இந்த அமிலங்களின் பிரிகை யடையாத மூலக்கூறுகள் தோன்றுகின்றன. கன உலோக எதிர் அயனிகள் அமிலத் தன்மையுடைய சில கரிமச் சேர்மங்களுடன் (பீனால்கள், டைமெத்தில் கிளையாக்சைம், அலிசரின் வகை சாயங்கள் முதலியன) உண்டாக்கும் அணைவுகளில் இது நிகழ்கிறது.

அணைவு உப்புகளுக்கும், இரட்டை உப்புகளுக்கும் இடையில் கொள்கை அளவில் வேறுபாடு ஏதும் இல்லையென்று இதிலிருந்து புலப்படுகிறது. இந்த இரு வகை சேர்மங்களும் மேல்நிலை சேர்மங் களின் இறுதி நிலைகளாகும். முழுமையாக பிரிகையடையும் அணைவுகளான இரட்டை உப்புகளிலிருந்து கிட்டத்தட்ட பிரிகை அடையாத மாதிரி அணைவு உப்புகள்வரை அணைவுகள் வரிசையா யுள்ளன.

49. பகுப்பாய்வில் அணைவுச் சேர்மங்களின் முக்கியத்துவம்

அணைவுச் சேர்மங்கள் உண்டாவதால் பல அயனிகள் அவை களுக்குரிய தனிச்சிறப்பு வினைகளைக் காட்டுவதில்லை என்று முன்பே கூறப்பட்டுள்ளது. இதை பகுப்பாய்வில் கவனித்துக் கொள்ள வேண்டும். இல்லையென்றால் தவறான முடிவுகளை அடைய வேண்டி வரும்.

சான்றாக சர்க்கரைகள், டார்ட்டாரிக், சிட்ரிக் அமிலங்கள், கிளிசரால் போன்றவைகளைக் ஒத்த >CHOH தொகுதிகளை மூலக் கூறில் கொண்டுள்ள கரிமச் சேர்மங்கள் பல எதிர் அயனிகளுடன் அணைவுச் சேர்மங்களை கொடுக்கின்றன. இதன் விளைவாக இந்த எதிர் அயனிகள் OH^- அயனிகளால் அல்லது பகுப்பாய்வில் பயன்

படும் வினைப்பொருள்களால் வீழ்படிவடைவதில்லை. ஆகையால் பகுப்பாய்விற்கு முன்பு ஆராய வேண்டிய கரைசலிலிருந்து கரிமச் சேர்மங்களை நீக்கவேண்டும். ஏனென்றால் இவைகள் காப்புக் கூழ்மமாக செயல்பட்டு, சில வீழ்படிவுகள் தோய்தல் அடைவதைத் தடுத்துவிடும்.

முன்பே குறிப்பிட்டதுபோல் கரிமச் சேர்மங்களை ஆக்சிஜனேற்றத்தால் நீக்கலாம். இதற்கு அறியப்படவேண்டிய பொருளை அடர் நைட்ரிக் சல்பூரிக் அமிலங்களின் கலவையுடன் சேர்த்து சூடு செய்யவேண்டும். இருப்பினும் அணைவுச் சேர்மங்கள் உண்டாவதால் குறுக்கீட்டிற்குப் பதில் பகுப்பாய்வு எளிதாகவும் முடிவதுண்டு. பின்வரும் எடுத்துக்காட்டுகள் இதை விளக்குகின்றன.

1. CO^{++}, Ti^{++++} முதலிய அயனிகளை கண்டறிவதில் Fe^{+++} அயனிகள் அடிக்கடி குறுக்கிடுகின்றன. அத்தகைய தறுவாய்களில் Fe^{+++} அயனியை $Fe(OH)_3$ போன்ற கரையாத பொருளாக நீக்குவதற்குப் பதில் டார்ட்டாரிக் அல்லது சிட்ரிக் அமிலத்தை சேர்த்து நிலைத்தன்மையுள்ள அணைவுச் சேர்மமாக மாற்றி Fe^{+++} அயனியை பிணைத்திடுவது எளிது. Fe^{+++} அயனியை வீழ்படிவடையச் செய்வதால் ஏற்படும் விளைவே இதனாலும் ஏற்படுகிறது. கரைசலில் Fe^{+++} செறிவு மிக மிகக் குறைவாகி விடுவதால் இது மேலும் அறிய வேண்டிய அயனியின் பகுப்பாய்வில் குறிக்கிடுவதில்லை.

டார்ட்டாரிக் அல்லது சிட்ரிக் அமிலத்திற்குப் பதில் பாஸ்பாரிக் அமிலம் அல்லது அம்மோனியம் ஃபுளூரைடை சேர்க்கலாம். இவைகளுடன் Fe^{+++} அயனி $[Fe(PO_4)_2]^{--}$, $[Fe\ F_6]^{---}$ போன்ற அணைவுகளை கொடுக்கிறது.

2. தொகுதி IV எதிர் அயனிகளின் முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் மற்ற எதிர் அயனிகளை பிரித்தபின் கிடைக்கும் கரைசலில் Cu^{++}, Cd^{++} இரண்டும் ஒன்றாக இருக்கும். இருப்பினும் Cd^{++} அயனியின் பெரும்பாலான தனிச்சிறப்பு வினைகளில் Cu^{++} அயனி குறுக்கிடும். சான்றாக H_2S-ஐ செலுத்தும்போது Cd^{++} ஆழ்ந்த மஞ்சள் நிற CdS-ஐ வீழ்படிவாகவும் Cu^{++} கருப்புநிற CuS-ஐ வீழ்படிவாகவும் கொடுக்கின்றன. ஆகையால் Cu^{++}-ஐ கரைசலிலிருந்து ஏதோ ஒரு முறையில் நீக்கிவிட வேண்டும். சான்றாக Cu^{++}-ஐ Al, Zn அல்லது Fe போன்ற உலோகத்தால் உலோக காப்பராக ஒடுக்கிவிடலாம். ஆனால் இவ்வுலோகங்கள் அமிலக் கரைசலில் Cd^{++}-ஐ ஒடுக்குவதில்லை.

இருப்பினும் KCN-ஐ கரைசலுக்குச்* சேர்த்து Cu^{++}, Cd^{++} அயனிகளை கரையும் அணைவு சயனைடுகளாக $[Cu(CN)_4]^{---}$, $[Cd(CN)_4]^{--}$ மாற்றுவது மிகவும் எளிது. அப்போது காப்பர் சல்பைடின் கரைதிறன் பெருக்கத்தை எட்ட முடியாத அளவிற்கு காப்பர் அயனி செறிவு குறைந்துவிடுகிறது. ஆனால் நிலத்தன்மை குறைவாகவுள்ள $[Cd(CN)_4]^{--}$ அயனி Cd^{++} அயனிகளை கொடுக்கிறது. இந்த Cd^{++} அயனிகள் H_2S-டன் CdS-ஐ வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன. H_2S-டன் வினைப்படுத்தும் சோதனை Cd^{++}-க்கு சிறப்பான சோதனையில்லாவிடினும் KCN முன்னிலையில் சிறப்புச் சோதனையாகி விடுகிறது.

3. Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++}, Pb^{++} எதிர் அயனிகளைக் கொண்ட கரைசலுக்கு கிளிசராலைச் சேர்ப்பதால் தொகுதி IV எதிர் அயனிகளின் பகுப்பாய்வு எளிமையாகி விடுகிறது; Cd^{++} தவிர மற்ற எல்லா எதிர் அயனிகளும் கிளிசராலுடன் காரங்களால் வீழ்படிவடையாத அணைவு அயனிகளைக் கொடுக்கின்றன. கிளிசரால் உள்ள கரைசலுக்கு எரி சோடாவைச் சேர்த்தால் Cd^{++}, $Cd(OH)_2$ ஆக பிரிகிறது; எஞ்சியுள்ள எதிர் அயனிகளை அவைகளின் தனிச் சிறப்பு வினைகளால் தனித்தனியாகக் கண்டறியலாம்.] ஏனென்றால் கரைசலிலுள்ள அணைவுகள் இவ்வினைகளும் தேவைப்படும் எளிய அயனிகளை போதுமான அளவு செறிவில் கொடுக்கின்றன (அல்லது அமிலத்தைச் சேர்த்து அவைகளைச் சிதைத்து விடலாம்).

மறைக்கும் வினைபொருள்களால் குறுக்கிடும் அயனிகளை (Fe^{+++}, Cu^{++} முதலியன) நிலைத்தன்மையுள்ள அயனிகளாக மாற்றி, வேண்டாத வினைகளை அடக்கிவிடும் இச்செய்முறை பகுப்பாய்வில் பெரும்பான்மையாகப் பயன்படுகிறது. மிகுந்த செய்முறை முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளது. பல பயனிகளை பின்னமுறையால் கண்டறிவதற்கு இது வழிவகுக்கிறது. வேறு முறையால் இது இயலாததாகும்.

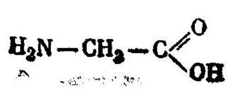
பகுப்பாய்வில் அணைவுச் சேர்மங்களின் முக்கியத்துவம் அணைவு உண்டாகும் வினைகள் மிகுந்த நுட்பத்தன்மை பெற்றவைகளாகவும், தனிப்பட்ட அயனிகளுக்குச் சிறப்புச் சோதனைகளாகவும் உள்ளன என்ற கருத்தை சார்ந்துள்ளது. சான்றாக $K_4[Fe(CN)_6]$-டன் கரைசலை வினைப்படுத்தி Fe^{+++} அயனி வழக்கமாக கண்டறியப்படுகிறது. அப்போது பிரெஷ்யன் நீலம் $Fe_4[Fe(CN)_6]$ தோன்று

* Cu^{++} அயனி $[Cu(CN)_4]^{---}$ அணைவை கொடுக்கும்போது Cu^{+} அயனியாக ஒடுக்கமடைகிறது.

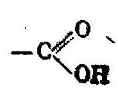
கிறது. $Cu_2[Fe(CN)_6]$ அல்லது $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ அணைவாக Cu^+ கண்டறியப்படுகிறது; $(NH_4)_2[CO(CNS)_4]$ அல்லது CO $[Hg(CNS)_4]$ அணைவுகள் உண்டாவதைக்கொண்டு CO^{++}-ஐ கண்டு பிடிக்கலாம்; Ni^{++} டைமெத்தில் கிளையாக்சைம் எனப்படும் கரிம வினைப்பொருளுடன் அணைவு உப்பை கொடுக்கிறது.

கரிம வினைப்பொருள்களுடன் பல எதிர்அயனிகள் கொடுக்கும் அணைவுச் சேர்மங்கள், உள் அணைவு உப்புகள் எனப்படும் வகையைச் சேர்ந்தவை. பகுப்பாய்வு வேதியியலில் இது மிகுந்த முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளது.

கரிமச் சேர்மங்களுடன் உப்பு உண்டாவது அமிலப் பண்புகள் உள்ள அணுத்தொகுதிகள், அவைகளின் மூலக்கூறுக்ளில் இருப்பதைப் பொருத்துள்ளது. அவைகள் $-COOH$, $-OH$, $=NOH$, $=NH$, $-NH_2$, $-SO_3H$ முதலியனவாகும். சில குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளில் இந்த தொகுதிகளிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களை உலோக அணுக்களால் பதிலீடு செய்யலாம். கொடுக்கப்பட்ட எதிர் அயனிக்கு ஈதல் தொகுதியாக செயல்படும் தொகுதியை ஒரு கரிமச் சேர்ம மூலக்கூறு கொண்டிருந்தால் அந்த அமிலத் தொகுதியிலுள்ள ஹைட்ரஜனை எதிர் அயனி பதிலீடு செய்கிறது. ஈதல் தொகுதியுடன் ஈதல் பிணைப்பை ஏற்படுத்துகிறது. அப்போது உள் அணைவு உப்பு உண்டாகிறது.



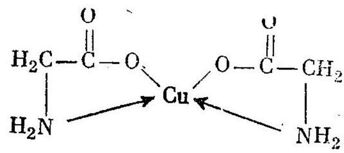
உள்ளணைவு உப்பிற்கு எளிய உதாரணம் கிளைக்கோஹாலுடன் (அமினோ அசிட்டிக் அமிலம்) காப்பர் கொடுக்கும் உப்பாகும்.



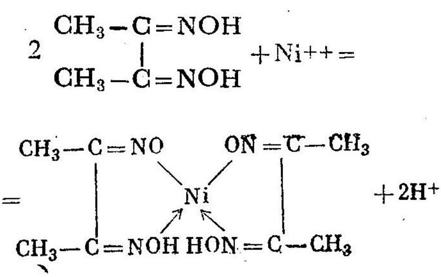
அமிலத் தொகுதியுடன் அமினோ தொகுதியும்உள்ளது. இது Cu^{++} அயனியுடன் ஈதல்பிணைப்பை ஏற்படுத்துகிறது.

எனவே காப்பர் அமினோ அசிட்டேட் பின்வரும் வாய்பாட்டை கொண்டுள்ளது.

இச் சேர்மத்தின் Cu^{++} அயனி எல்லா ஈதல் இடங்களும் நிரப்பப்பட்ட அயனியுடைய எல்லா பண்புகளையும் பெற்றுள்ளது.



இதேபோன்று Ni^{++} அயனி டைமெத்தில் கிளையாக்சைமுடன் நிக்கல் டைமெத்தில் கிளையாக்சிமேட் எனப்படும் உள்ளணைவு உப்பைக் கொடுக்கிறது; இது உண்டாக்கும் வினையை பின்வருமாறு விளக்கமாக குறிப்பிடலாம்.



நிக்கல் டைமெத்தில் கிளையாக்சிமேட்

Ni^{++} அயனி இரண்டு டைமெத்தில் கிளையாக்சைம் மூலக்கூறுகளிலுள்ள அமிலத் தன்மையுடைய =NOH தொகுதிகளிலிருந்து இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை பதிலீடு செய்வதுடன், அதே இரண்டு டைமெத்தில் கிளையாக்சைம் மூலக்கூறுகளிலுள்ள இரண்டு நைட்ரஜன் அணுக்களுடன் ஈதல் பிணைப்புகளையும் ஏற்படுத்துகிறது.

உள்ளணைவு உப்புகளின் மூலக்கூறுகள் வளைய அமைப்பை* கொண்டுள்ளன என்பது இந்த எடுத்துக்காட்டுகளிலிருந்து தெரிகிறது. பகுப்பாய்வு வேதியியலில் இவைகள் மிகுந்த முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளன. ஏனென்றால் இவைகள் வழக்கமாக நீரில்

* வளைய அணைவுச் சேர்மங்கள் கொடுக்கிணைப்பு சேர்மங்கள் (chelate compounds) எனப்படும். உள்ளணைவுச் சேர்மங்கள் இவ்வகையைச் சேர்ந்தவை.

சுமாராக கரைபவை, ஆழ்ந்த நிறமுடையவை, மிகச் சிறிய அளவில் அயனிகளாக பிரிகை அடைகின்றன.

உள்ளிணைவு உப்புகள் உண்டாகும் வாய்ப்பு எதிர் அயனிகளின் சிறப்பும் தனித் தன்மையுமுள்ள பண்புகளுடன் மிகுந்த தொடர்பு கொண்டுள்ளன என்பது முக்கியமான கருத்து. ஆனால் எளிய உப்புகள் தோன்றுவதில் இந்நிலைமை இல்லை.

Ni^{++} அயனி டைமெத்தில் கிளையாக்சைமுடன் சிவப்பு நிற வீழ்படிவை கொடுப்பதுடன்,

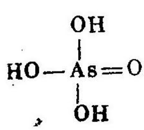
$$\begin{array}{l} -C=NOH \\ \;\;| \\ -C=NOH \end{array}$$

அணுத்தொகுதியை மூலக்கூறில் கொண்டுள்ள பல்வேறு கரிமச் சேர்மங்களுடனும் (டைஆக்சைம்கள்) தனிச் சிறப்புடைய வீழ்படிவுகளை கொடுக்கிறது. ஆகையால் இத்தொகுதி Ni^{++} அயனிக்கான சிறப்புத் தொகுதியாகும். இதே போன்று மற்ற பல அயனிகளுக்கும் சிறப்புத் தொகுதிகள் உள்ளன. ஒரு குறிப்பிட்ட சிறப்புத்தன்மையுள்ள தொகுதியைக் கொண்ட வினைப்பொருளின் பகுப்பாய்வு பண்புகள், இத்துடன் பிணைந்துள்ள தொகுதிகளால் குறிப்பிட்ட அளவிற்கு மாற்றமடைகின்றன என்று சோதனை காட்டுகிறது. ஆகையால் இந்த உறுப்புகளை (radicals) மாற்றுவதால் சில வேளைகளில் வினைப்பொருளின் பண்புகளை கணிசமான அளவு உயர்த்தவும் நுட்பத்தன்மை அல்லது சிறப்புத் தன்மையை அதிகரிக்கவும் இயலுகிறது.

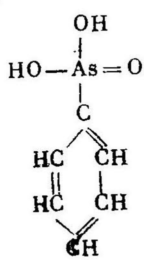
கரிமச் சேர்மங்கள் எண்ணிக்கையில் மிகுந்துள்ளன. அவைகளின் மூலக்கூறுகளுடைய அமைப்பையும் இயைபையும் பல்வேறு முறைகளால் வெவ்வேறு தொகுதிகளை உட்புகுத்தி மாற்ற இயலுகிறது. ஆகையால் பல்வேறு அயனிகளுக்கும் புதிய, சிறப்புள்ள, மிகுந்த நுட்பத் தன்மை வாய்ந்த பகுப்பாய்வில் பயன்படும் வினைப்பொருள்களை கொடுக்கும் உள்ளார்ந்த இயல்பை கனிம வேதியியல் கொண்டுள்ளது.

V. I. குஷ்னசோவ் (V. I. Kuznetsov); I. P. அலிமரின் (I. P. Alimarin) ஆகியோரின் ஆராய்ச்சிகளிலிருந்து ஒன்றை எடுத்துக்காட்டாகக் கொண்டு இதை விளக்கலாம். அமிலக் கரைசலில் பெரும்பாலான மூன்றிணைதிறன் நான்கிணைதிறன் எதிர்

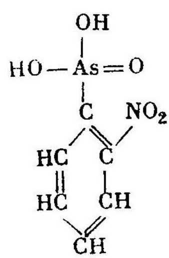
அயனிகள் ஆர்சனிக் அமிலத்தால் வீழ்படிவடைகின்றன. இதனுடைய ஹைட்ராக்சைடு தொகுதியை பென்ஜீனுல் (அதாவது பெனில் உறுப்பால் $-C_6H_5$) பதிலீடு செய்தால் பெனில் ஆர்சொனிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இது மிகவும் தேர்ந்தெடுக்கும் இயல்புடைய வினைப் பொருளாகும். கனிம அமிலங்களின் முன்னிலையில் ஜிர்க்கோனியம், ஹாப்மியம், டின் IV, நியோபியம், டேண்டலம், டைட்டேனியம் (அரைகுறையாக) ஆகியவற்றின் அயனிகளை மட்டுந்தான் வீழ்படிவடையச் செய்யும். பெனில் ஆர்சொனிக் அமிலத்தின் மூலக்கூறிலுள்ள பென்ஜீன் கருவில்* ஆர்த்தோ இடத்திலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவை நைட்ரோ தொகுதியால் ($-NO_2$) பதிலீடு செய்தால் ஆர்த்தோ நைட்ரோ பெனில் ஆர்சொனிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இவ்வினைப்பொருள் Sn++++-க்கு மிகவும் சிறப்பானதாகும். (ஹைட்ரோகுளோரிக் டார்டாரிக் அமிலங்களின் முன்னிலையில் இந்த ஒரு எதிர் அயனி மட்டுந்தான் இதனுல் வீழ்படிவடைகிறது):



ஆர்சொனிக் அமிலம்



பெனில் ஆர்சொனிக் அமிலம்



O— நைட்ரோபெனில் ஆர்சொனிக் அமிலம்

பகுதி 8-ல் குறிப்பிட்டுள்ளதுபோல் கரிம பகுப்பாய்வில் கரிம வினைப்பொருள்கள் முதலில் M. A. இலின்ஸ்கி (M. A. Il'insky) என்பவரால் பயன்படுத்தப்பட்டது. இவர் 1884-இல் CO++ அயனிக்கு α-நைட்ரசோ -- β-நாப்தாலை வினைப்பொருளாகப் பயன்படுத்தலாம் என்ற கருத்தை வெளியிட்டார்; இருப்பினும் L. A. சுகேவின் ஆராய்ச்சிகளுக்குப் பின்னர்தான் கரிம வினைப் பொருள்கள் பரவலாக பயன்படுத்தப்பட்டன. இவர் உள்ளிணைவு உப்புகளின் பகுப்பாய்வு பண்புகளை ஆராய்வதற்கு அதிக முக்கியத்துவம் கொடுத்தார். Ni++ எதிர் அயனிக்கான டைமெத்தில்

* ஆர்செனிக் அமிலக் கூறினுடனுள்ள கார்பனுக்கு அடுத்துள்ள கார்பனில்.

கிளையாக்சைமுடன் செய்யும் புகழார்ந்த வினை இவரால் தோற்றுவிக்கப்பட்டதாகும். Ni எதிர் அயனிக்கு இன்னும் இது சிறந்த வினையாக உள்ளது. L. A. சுகேவின் ஆராய்ச்சி பகுப்பாய்வு வேதியியலின் வளர்ச்சியில் ஒரு புதிய சகாப்தத்தைத் துவக்கியது. இதனால் பல கரிமச் சேர்மங்கள் வினைப்பொருள்களாக பெரும்பான்மையாக பயன்பட்டன.

அக்காலந்தொட்டு பல்வேறு அயனிகளுக்கான பயன்மிக்க கரிம வினைப்பொருள்கள் மிகுந்த எண்ணிக்கையில் கண்டுபிடிக்கப்பட்டன. இவைகளை மறைக்கும் வினைப்பொருள்களுடன் இணைத்து சொட்டு பகுப்பாய்வில் மிகப் பரவலாக பயனாகின்றன. தற்காலத்தில் கரிம வினைப்பொருள்களைத் தேடுவது பண்பறி பகுப்பாய்வு துறையில் உள்ள முக்கியமான பயனுள்ள ஆராய்ச்சி. பருமனறி பகுப்பாய்விலும் கரிம வினைப்பொருள்கள் முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளன. பகுப்பாய்வில் கரிம வினைபொருள்களின் வினைகள், அவைகளை செய்முறையில் பயன்படுத்துதல் பற்றிய கொள்கையை பல விஞ்ஞானிகள் ஆராய்ந்துகொண்டிருக்கிறார்கள்.

பகுப்பாய்வில் அணைவுச் சேர்மங்களின் முக்கியத்துவத்தை ஆராயும்போது, அணைவுகளை உண்டாக்கும் பொருள்களின் அமில, கார, ஆக்சிஜன் ஏற்ற, ஒடுக்க பண்புகள் அணைவு உண்டாவதால் அடையும் மாற்றத்தை குறிப்பிட வேண்டிய தேவை ஏற்படுகிறது.

ஒரு வீரியமற்ற அமிலத்தின் நேர் அயனி அணைவில் பிணைந்திருந்தால் H+ அயனியுடன் இது கொண்டுள்ள பிணைப்பின் வலு குறைகிறது. எனவே இதன் விளைவாக அமிலம் மூல அமிலத்தை விட வீரியமுள்ளதாக மாறுகிறது. சான்றாக $C_2O_4^{--}$ நேர் அயனிகளுடன் அணைவை கொடுக்கும் Mg^{++} அயனிகளின் முன்னிலையில் ஆக்சாலிக் அமிலம் $H_2C_2O_4$ கணிசமான அளவு வீரியமுள்ளதாகிறது. கிளிசரால், குளுக்கோஸ் முதலியவற்றின் முன்னிலையில் போரிக் அமிலத்தின் H_3BO_3 அமிலப் பண்புகள் அதிகரிக்கின்றன.

அலுமினியம் உப்புக் கரைசலுக்கு ஒரு ஃபுளூரைடைச் சேர்த்தால் நிலைத்தன்மையுள்ள $[Al F_6]^{---}$ அணைவு உண்டாகிறது. OH^- அயனிகளுடன் Al^{+++} எதிர் அயனிகள் சேரும் நாட்டம் குறைந்து விடுகிறது. எனவே அலுமினியம் உப்பின் நீராற்பகுப்பு வீதம் குறைந்துவிடுகிறது. இதுபோன்ற பல சான்றுகளை தர முடியும்:

அணைவு உண்டாவதால் சேர்மங்களின் ஆக்சிஜனேற்ற—ஒடுக்க பண்புகளும் மாறுதல் அடையலாம். கரைசலில் ஒரு பொருளின் செறிவு குறைவதால் அப்பொருளின் வேதி வினைத் திறன் (ஆக்சிஜனேற்ற அல்லது ஆக்சிஜன் ஒடுக்க) வழக்கமாகக் குறைகிறது. ஒரு ஃபுளூரைடை சேர்த்தால் Fe^{+++} அயனி I^- அயனிகளை I_2-ஆக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்ய இயலாததாகி விடுகிறது. ஏனென்றால் Fe^{+++} அயனிகள் $[Fe F_6]^{---}$ அணைவாக பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. இதேபோன்று மிகையான மாலிப்டிக் அமிலத்தின் H_2MoO_4 முன்னிலையில் ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கப்பண்பு மிகவும் குறைக்கப்படுகிறது. இவைகள் $[H_2C_2O_4 \cdot MoO_3]$ அணைவை உண்டாக்குவதுதான் இதற்குக் காரணம். இதன் விளைவாக $H_2C_2O_4$ மேலும் பெர்மாங்கனேட்டால் ஆக்சிஜனேற்றமடைவதில்லை.

சில தறுவாய்களில் சேர்மங்களின் ஆக்சிஜனேற்ற வினைத் திறன் அணைவு உண்டாவதால் அதிகரிக்கிறது; இதை சிலவேளைகளில் பகுப்பாய்வு நோக்கங்களுக்கு பயன்படுத்தலாம்.

சான்றாக, மாலிப்டிக் அமிலம், இயல்பான மாலிப்டேட்டுகளிலுள்ள Mo^{vi} பென்சிடின் என்னும் கரிம வினைப் பொருளை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யாது. பென்சிடின் வாய்பாடு $H_2N-C_6H_4-C_6H_5-NH_2$. ஆனால் Mo^{vi} பாஸ்போமாலிப்டிக் அமிலம் எனும் அணைவிலுள்ளபோது இந்த ஆக்சிஜனேற்றம் எளிதில் நடைபெறுகிறது. இவ்வினையைக்கொண்டு பாஸ்பேட் அயனியை (PO_4^{---}) கண்டறியலாம்.

முடிவாக சுமாராகக் கரையும் சேர்மங்களை கரைக்கவும், அணைவு உண்டாவதை பயன்படுத்தலாம் என்பதை நினைவில் கொள்ளவேண்டும்.

50. ஆக்சிஜனேற்ற—ஒடுக்க வினைகள்

ஒரு பொருளுடன் ஆக்சிஜன் சேர்வதும், ஹைட்ரஜன் நீக்கப் படுவதும், ஆக்சிஜனேற்றம் இவற்றிற்கு எதிர்மாறான செயல் முறைகள் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் எனவும் முன்பெல்லாம் கருதப் பட்டது. இருப்பினும் மேலும் ஆராய்ந்தபோது ஆக்சிஜன் ஹைட்ரஜன் தொடர்பில்லாத பல ஆக்சிஜனேற்ற ஒடுக்க வினைகள் உள்ளன என்பது தெரியவந்தது. ஆகையால் ஆக்சிஜனேற்றம்—ஒடுக்கம் பற்றிய கருத்துகள் குழப்பமானதாகவும் தெளிவற்றதாகவும் ஆயின். பொருள்களின் தற்கால எலக்ட்ரான்

அமைப்பு கொள்கை உதவியால் இவைகளை திட்டமான தெளிவான முறையில் விளக்கலாம்; வேதியியல் இயற்பாடுகளுக்கு எலக்ட்ரான் கொள்கையை முதலில் பயன்படுத்தியவர் முது பெரும் விஞ்ஞானி L. V. பைசார் ஷெவ்ஸ்கி (L. V. Pisarzhevsky) ஆவார். இவர் 1913-இல் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் ஒடுக்கம் பற்றிய தற்கால கருத்துக்களை வரையறுத்தார்.

எலக்ட்ரான் கொள்கைப்படி அணுக்கள் அல்லது அயனிகள் இடையே நிகழும் எலக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி செயல்முறைகளெல்லாம் ஆக்சிஜனேற்ற ஒடுக்க வினைகள்தான். சான்ருக ஒருவினை,

$$Sn^{++} + 2\,Fe^{+++} = Sn^{++++} + 2\,Fe^{++}$$

இவ்வினையின் முக்கியமான மாற்றங்கள் Sn^{++} அயனி இரண்டு எலக்ட்ரான்களை இழப்பதும், Sn^{++++} அயனியாக மாறுவதுந்தான்; இதை சமன்பாட்டால் விளக்கமாகக் குறிப்பிடலாம்.

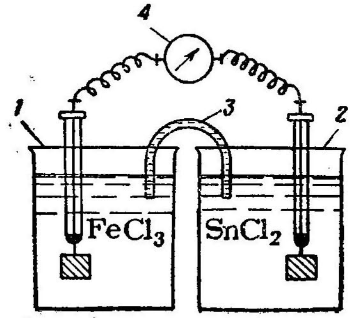
$$Sn^{++} - 2e = Sn^{++++} \qquad (1)$$

Sn^{++} அயனி இழந்த எலக்ட்ரான்கள் இரண்டு Fe^{+++} அயனிகளுக்கு மாற்றப்படுகின்றன. இதனுல் Fe^{+++}-இன் மின்னேற்றம் குறைகிறது.

$$2\,Fe^{+++} + 2e = 2\,Fe^{++}$$

இவ்வினையில் எலக்ட்ரான் இடமாற்றம் நடைபெறுகிறது என்பதை சோதனை மூலம் நிரூபிக்கலாம். இரண்டு முகவைகளில் தனித்தனியாக 0·1 M $FeCl_3$, $SnCl_2$ கரைசல்களை (1, 2 படம் 28-இல்) எடுத்துக்கொள். இவைகளை HCl-டன் அமிலப்படுத்தி கடத்துத்திறனை உயர்த்து. இவைகளை மின் பகுளி பாலத்தால் (bridge) இணை. அதாவது KCl கரைசலால் நிரப்பப்பட்டுள்ள U வடிவ குழாய் (3). இதன் மூலம் ஒரு முகவையிலிருந்து மற்ருெரு முகவைக்கு அயனிகள் விரவுதல் அடைகின்றன. ஒவ்வொரு கரைசலிலும் ஒரு பிளாட்டின மின்முனையை அமிழ்த்தி, அவைகளை கடத்தியினுல் வோல்ட் மீட்டருடன் (4) மின் சுற்றில் இணைக்க வேண்டும். வோல்ட் மீட்டரின் முள் சாய்வது கேல்வனிக் கலத்தின் வெளி சுற்றில் மின்சாரம் பாய்வதையும், பாயும் திசையையும் காட்டுகின்றன. இத்தருவாயில் முகவை 2-லுள்ள $SnCl_2$ கரைசலிலிருந்து முகவை 1-லுள்ள $FeCl_3$ கரைசலுக்கு எலக்ட்ரான்கள்

செல்லுகின்றன. சிறிது நேரம் கழித்து இக்கரைசல்களை ஏற்ற வினைப்பொருள்களுடன் சோதித்தால் $SnCl_2$ கரைசலில் Sn^{++++}



படம் 28. கேல்வனிக் மின்கலம்
1, 2- முகவைகள் 3- மின் பாலம் 4- வோல்ட் மீட்டர்

அயனிகளும் $FeCl_3$ கரைசலில் Fe^{++} அயனிகளும் தோன்றியுள்ளதையும் காணலாம்.

முகவைகள் 2, 1 ஆகியவற்றில் நிகழும் செயல்முறைகள் சமன்பாடுகள் (1), (2)-ஆல் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளன. இதன்படி Sn^{++} அயனிகளிலிருந்து Fe^{+++} அயனிகளுக்கு மாற்றப்படுகின்றன. இந்த இரண்டு சமன்பாடுகளை கூட்டினால் மின்கலத்தில் நிகழும் வினைக்கான மொத்த சமன்பாட்டைப் பெறலாம்.

$$Sn^{++} + 2\,Fe^{+++} = Sn^{++++} + 2\,Fe^{++}$$

மின்கலத்தின் வினையின்போது Cl^- அயனிகள் மாற்றமடையாமல் உள்ளன. ஆனால் முகவை 1-லிருந்து முகவை 2-க்கு குழாய் 3-இன் மூலம் இடப்பெயர்ச்சி அடைகின்றன. இதனால் உள் மின் சுற்றில் மின் இயக்கம் ஏற்படுகிறது.

கேல்வனிக் மின்கலங்களில் மற்ற ஆக்சிஜனேற்ற ஒடுக்க வினைகளை நிகழுமாறு செய்தாலும் மின்சாரம் உண்டாகிறது.

இத்தகைய ஒவ்வொரு மின்கலமும் ஒரு குறிப்பிட்ட மின் உந்து விசையை (electro motive force) emf கொண்டுள்ளது, இது வினைப்படும் பொருள்கள் எலக்ட்ரான்களை மாற்றிப்பங்கிடும் நாட்டத்தை அளவிடும் கருவியாயுள்ளது. ஆகையால் வேதியி

யலில் இது மிகுந்த முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளது. emf-ஐ பற்றி பின்னர் மீண்டும் ஆராயலாம். (பகுதி 61).

ஆக்சிஜன் ஒரு மாதிரி அலோகமாயிருப்பதால் இதன் அணுக்கள் எலக்ட்ரான்களை அடைவதற்கான நாட்டம் கொண்டுள்ளன. ஆகையால் ஆக்சிஜனுடன் சேரும் பொருள் (அதாவது ஆக்சிஜனேற்றம் அடைவது) அதற்கு எலக்ட்ரான்களை கொடுக்கின்றன. எனவே அணுக்கள் அல்லது அயனிகள் எலக்ட்ரான்களை இழக்கும் எந்த வேதிச் செயல்முறையும் ஆக்சிஜனேற்றம் ஆகும். மறுதலையாக ஒடுக்கவினை ஆக்சிஜனேற்றத்திற்கு எதிர்மாறானது, இங்கு எலக்ட்ரான்கள் சேர்கின்றன.

சான்றாக மேலே ஆராயப்பட்ட வினையில் Sn^{++} அயனிகள் Sn^{++++} அயனிகளாக ஆக்சிஜன் ஏற்றமடைகின்றன. அதே சமயத்தில் Fe^{+++} அயனிகள் Fe^{++} அயனிகளாக ஒடுக்கமடைகின்றன.

ஆக்சிஜனேற்ற–ஒடுக்க செயல்முறைகளுக்கான எடுத்துக் காட்டுகள் மேலும் சில கீழே தரப்பட்டுள்ளன.*

$$2\,Cu + O_2 = 2\,CuO \quad (4e:\ Cu \rightarrow O_2) \qquad\qquad Cu + Cl_2 = CuCl_2^{-} \quad (2e:\ Cu \rightarrow Cl_2)$$

$$2\,I^{-} + Cl_2 = I_2 + 2\,Cl^{-} \quad (2e:\ I^{-} \rightarrow Cl_2)$$

ஆக்சிஜனேற்றமடையும் அணு அல்லது அயனி எலக்ட்ரான்களை இழப்பதால் நேர்மின்னேற்றம் அதிகரிக்கிறது. அல்லது ** எதிர் மின்னேற்றம் குறைகிறது. மேற்காணும் எடுத்துக்

* வினைகளில் நிகழும் எலக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சியை அம்புக்குறிகள் காட்டுகின்றன.

** வினைப்படும் பொருள்களின் எளிய (தனிம) அயனிகள் மின்னேற்றத்தை இவைகள் குறிப்பிடுகின்றன என்பதை புரிந்துகொள்ள வேண்டும். இந்தவகை தவிர மற்ற அயனிகளின் மின்னேற்றத்தில் மாற்றம் ஆக்சிஜனேற்றத்தின்போது ஏற்படாமல் இருக்கலாம். சான்றாக SO_3^{--} அயனி SO_4^{--} அயனியாக ஆக்சிஜனேற்றம் அடையும்போது மின்னேற்றம் மாறவில்லை. SO_3^{--}, SO_4^{--} அயனிகளில் சல்பரின் மின்னேற்றம் முறையே +4, +6 உள்ளன. எனவே இங்கும், ஆக்சிஜனேற்றத்தின்போது மின்னேற்றம் அதிகரிக்கிறது.

காட்டுகளில் Cu, Cu^{++} அயனிகளாகவும், Sn^{++} அயனிகள் Sn^{++++} அயனிகளாகவும் ஆக்சிஜனேற்றமடைகின்றன. I^- அயனிகள் மின்னேற்ற நடுநிலையுள்ள I_2 மூலக்கூறுகளாகவும் மாறுகின்றன. இருப்பினும் ஒரு அயனியின் மின்னேற்றம் அதன் இணைதிறனுக்கு சமமாயிருக்கிறது. நேர்மின்னேற்ற அயனிகளுக்கு அது நேர்க்குறியோடும் எதிர்மின்னேற்ற அயனிகளுக்கு எதிர்க் குறியோடும் உள்ளது. எனவே ஆக்சிஜனேற்றத்தால் ஒரு தனிமத்தின் நேர் இணைதிறன் அதிகரிக்கிறது, எதிர் இணைதிறன் குறைகிறது. எதிர்குறி எண்ணின் தனி அளவு (absolute magnitude) குறைவாயிருந்தால் எதிர்க்குறி அளவு அதிகம் என்று கருதப் படுகிறது. எனவே ஆக்சிஜனேற்றத்தால் இணைதிறன் எப்போதும் அதிகரிக்கிறது.

மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளில் CuO-இல் காப்பரின் இணைதிறன் (+2), Sn^{++++}-இல் டின் இணைதிறன் (+4), தனிம I_2-க்கு (O). இவைகள் முறையே உலோக காப்பர் (O), Sn^{++} அயனிகள் (+2), I^- அயனிகள் (—1) ஆகியவற்றைவிட அதிகம். ஆக்சிஜனேற்றத்திற்கு எதிர்மாறான ஒடுக்கத்தின்போது அயனி களின் எதிர் மின்னேற்றம் அதிகரிப்பதாலும், நேர்மின்னேற்றம் குறைவதாலும் இங்கு இணைதிறன் குறைகிறது.

இவ்வினைகளில் எலக்ட்ரான்கள் தனித்திருப்பதில்லை, ஆனால் ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றிற்கு (அணுக்கள் அல்லது அயனிகள்) எலக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி அடைகின்றன. ஆகையால் ஒரு பொருள் ஆக்சிஜனேற்றம் நடைபெறும்போது மற்றொரு பொருளின் ஒடுக்கமும் கூடவே நடைபெறுகிறது. இதில் ஒன்று மட்டும் தனியே நடைபெறாது.

மற்ற பொருள்களை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யும் அதே சமயத் தில் தன்னைத்தானே ஒடுக்கிக்கொள்ளும் பொருளுக்கு ஆக்சிஜ னேற்றி என்று பெயர். மறுதலையாக தான் ஆக்சிஜனேற்ற மடைந்து மற்ற பொருள்களை ஒடுக்கம் செய்பவைகள் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கிகளாகும்.

எனவே ஒரு வினையின்போது ஆக்சிஜனேற்றி ஆக்சிஜனேற்ற மடையும் பொருளிலிருந்து எலக்ட்ரானைப் பெறுகிறது என்பது தெளிவாகிறது. ஒடுக்கி அதாவது ஆக்சிஜனேற்றமடையும் பொருள் எலக்ட்ரான்களை இழக்கின்றன.

எலக்ட்ரான்கள் தனித்து இருக்க முடியாததலால் ஒடுக்கி கொடுக்கும் எலக்ட்ரான்களும், ஏற்றி ஏற்கும் எலக்ட்ரான்களும்

எண்ணிக்கையில் சமமாக இருக்கும். ஆக்சிஜன் ஏற்ற—ஒடுக்க வினைகளுடைய சமன்பாட்டின் குணகங்களை கணக்கிட இக்கருத்து பயன்படுகிறது. வினையில் தனிமங்களின் இணைதிறனில் ஏற்படும் மாற்றத்திலிருந்து ஏற்கும் இழக்கும் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையை கண்டறியலாம். இணை திறனை பின்வரும் கருத்துக்களைக் கொண்டு நிர்ணயிக்கலாம்.

(1) ஹைட்ரஜன், உலோகங்களின் இணைதிறன் எப்போதும் நேர் எண்ணாகவே உள்ளது. ஹைட்ரஜனின் இணைதிறன் +1

(2) ஆக்சிஜன் வழக்கமாக எதிர் ஈரிணை திறனுடையது (விதி விலக்குகள் மிக அரிது).

(3) மற்ற தனிமங்களின் இணைதிறன் நேர் எண்ணாகவோ அல்லது எதிர் எண்ணாகவோ இருக்கலாம்.

(4) ஒரு மூலக் கூறிலுள்ள அணுக்களின் (அல்லது அயனிகள்) இணை திறன்களின் கூட்டுத் தொகை பூஜ்யம்.

சான்றாக நைட்ரிக் அமிலத்தில் நைட்ரஜனின் இணைதிறனை கண்டுபிடிக்கலாம் :

1 ஹைட்ரஜன் அணுவின் இணைதிறன்	+1
3 ஆக்சிஜன் அணுக்களின் இணைதிறன்	−6
1 நைட்ரஜன் அணுவின் இணைதிறன்	+5
மொத்தம்	0

$K_2Cr_2O_7$-இல் Cr-ன் இணைதிறன் +6 (2K= +2 7O= −14, 2Cr= +12); MnO_4^- அயனியில் Mn இணைதிறன் +7 (4O= −8, Mn −இன் இணைதிறன் +7 இருந்தால்தான் இணைதிறன்களின் கூட்டுத் தொகை −7 இருக்க முடியும்.)

இக் கருத்துக்களைக் கொண்டு $Fe SO_4$, H_2SO_4 முன்னிலையில் HNO_3-ஆல் ஆக்சிஜனேற்றம் அடைவதற்கான சமன்பாட்டை பெறலாம். இவ்வினைக்கு எடுத்துக்கொண்ட பொருள்கள் வினை பொருள்கள் ஆகியவற்றின் வாய்பாடுகளை முதலில் எழுத வேண்டும்.

$$FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + NO + H_2O$$

அடுத்து குணகங்களை கண்டுபிடிப்போம். $FeSO_4$-இல் Fe-இன் இணைதிறன் +2, $Fe_2(SO_4)_3$-இல் இணைதிறன் +3. எனவே இவ் வினையில் இரும்பு ஒரு எலக்ட்ரானை இழக்கிறது. அதே சமயத்தில் (HNO_3-இல்) நைட்ரஜன் அணுவின் (அயனி) இணைதிறன் +5-லிருந்து +2க்கு (NO-இல்) குறைகிறது. எனவே இவ்வினையில் எலக்ட்ரான்கள் மறு பங்கீடு அடைவதை பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.*

$$\begin{array}{l|l} 2\,Fe^{++} - 2e = Fe^{+++} & 3 \\ N^{+V} \quad + 3e = N^{+II} & 2 \end{array}$$

இவ் வினையின் மூலக்கூறு சமன்பாட்டில் இரண்டு இரும்பு அயனிகளுக்கு இருக்கமுடியாததலால் Fe^{++}-இன் குணகம் 2 என்று எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டுள்ளது; இல்லையென்றால் $Fe_2(SO_4)_3$ மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை பின்னமாக இருக்கும்.

இழக்கும், ஏற்கும் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை சமமாக்க மேற்காணும் சமன்பாடுகளில் முதலாவதை 3-லும் இரண்டாவதை 2-லும் கோட்டிற்கு வலதுபுறம் காட்டியுள்ளபடி எண்களால் பெருக்கவேண்டும். அதாவது 6 $FeSO_4$ மூலக்கூறுகளும், 2 HNO_3 மூலக்கூறுகளும் இவ்வினையில் ஈடுபட வேண்டும்.

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + H_2O$$

H_2SO_4, H_2O ஆகியவற்றின் குணகங்களை இப்போது கண்டு பிடிப்போம். இவ்வினையால் உண்டாகும் மூன்று $Fe_2(SO_4)_3$ மூலக்கூறுகளில் 9 SO_4^{--} நேர் அயனிகள் உள்ளன. ஆனால் ஆறு $FeSO_4$ மூலக்கூறுகளில் 6 SO_4^{--} அயனிகள்தான் உள்ளன. ஆகையால் 3 H_2SO_4 மூலக்கூறுகள் இவ்வினையில் ஈடுபட வேண்டும். இந்த மூலக்கூறுகள் 6 ஹைட்ரஜன் அயனிகளையும் இரண்டு HNO_3 மூலக்கூறுகள் 2 ஹைட்ரஜன் அயனிகளையும் கொண்டிருப்பதால் 4 நீர் மூலக்கூறுகள் தோன்றுகின்றன. எனவே தேவைப்படும் சமன்பாடு

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

* பல்லின அயனிகள் அல்லது மூலக்கூறுகளில் அடங்கியுள்ள தனிமங்களின் இணைதிறன்கள் ரோமன் எண்களால் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளன. (தேவைப்பட்டால் + அல்லது — குறியுடன்).

இதை சரிபார்க்க இரு பக்கங்களிலுமுள்ள ஆக்சிஜன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையை கவனிப்போம்.

இடதுபக்கம் ... ... $6\times4+2\times3+3\times4=42$

வலதுபக்கம் ... ... $3\times12+2\times4 \quad =42$

சமன்பாடு சமன் செய்யப்பட்டதாக இருக்கிறது.

இப்போது அயனிச் சமன்பாட்டை எழுதுவோம்.

$$6Fe^{++}+6SO_4^{-}+2H^{+}+2NO_3^{-}+6H^{+}+3SO_4^{--}=$$
$$6Fe^{+++}+9SO_4^{--}+2NO+4H_2O$$

$$6Fe^{++}+8H^{+}+2NO_3^{-}=6Fe^{+++}+2NO\uparrow+4H_2O$$

முடிவாக

$$3Fe^{++}+4H^{+}+NO_3^{-}=3Fe^{+++}+NO\uparrow+2H_2O$$

நைட்ரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் $Mn(NO_3)_2$, லெட்டை ஆக்சைடால் $HMnO_4$-ஆக ஆக்சிஜனேற்றம் அடைவதற்கான சமன்பாட்டை பெறுவோம்.

$$Mn(NO_3)_2+PbO_2+HNO_3\longrightarrow HMnO_4+Pb(NO_3)_2+H_2O$$

$$\begin{array}{lcl|l} Mn^{++}-5e & = & Mn^{+VII} & 2 \\ Pb^{+IV}+2e & = & Pb^{++} & 5 \end{array}$$

$$2Mn(NO_3)_2+5PbO_2+HNO_3\longrightarrow 2HMnO_4+5Pb(NO_3)_2+H_2O$$

$$2Mn(NO_3)_2+5PbO_2+6HNO_3 = 2HMnO_4+5Pb(NO_3)_2+2H_2O$$

இடது பக்கம் ... ... $12+10+18=40$ ஆக்சிஜன் அணுக்கள் (அயனிகள்)

வலது பக்கம் ... ... $8+30+2=40$ ஆக்சிஜன் அணுக்கள் (அயனிகள்)

சமன்பாடு சமன் செய்யப்பட்டுள்ளது.

இவ்வினையின் அயனிச் சமன்பாடு

$$2Mn^{++}+5PbO_2+4H^{+}=2MnO_4^{-}+5Pb^{++}+2H_2O$$

இன்னும் பல ஆக்சிஜனேற்ற—ஒடுக்க வினைகளுக்கான சமன்பாடுகள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

(1) $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + I_2 + H_2O$

$$\begin{array}{ll} 2I^- - 2e = I_2 & \Big| \; 3 \\ 2Cr^{+VI} + 6e = 2Cr^{+++} & \Big| \; 1 \end{array}$$

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 7H_2O$$

(2) $KMnO_4 + H_2S + HCl \longrightarrow MnCl_2 + KCl + S + H_2O$

$$\begin{array}{ll} S^{--} - 2e = S & \Big| \; 5 \\ Mn^{+VII} + 5e = Mn^{++} & \Big| \; 2 \end{array}$$

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 6HCl = 2MnCl_2 + 2KCl + 5S + 8H_2O$$

(3) $COS + HNO_3 \longrightarrow CO(NO_3)_2 + S + NO + H_2O$

$$\begin{array}{ll} S^{--} - 2e = S & \Big| \; 3 \\ N^{+V} + 3e = N^{+II} & \Big| \; 2^{*} \end{array}$$

$$3COS + 8HNO_3 = 3CO(NO_3)_2 + 3S + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

(4) $Mn(NO_3)_2 + NaBiO_3 + HNO_3 \longrightarrow HMnO_4 + Bi(NO_3)_3 + NaNO_3 + H_2O$

$$\begin{array}{ll} Mn^{++} - 5e = Mn^{+VII} & \Big| \; 2 \\ Bi^{+V} + 2e = Bi^{+++} & \Big| \; 5 \end{array}$$

$$2Mn(NO_3)_2 + 5NaBiO_3 + 16HNO_3 = 3HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_2 + 5NaNO_3 + 7H_2O$$

(5) $MnO(OH)_2 + Na_2CO_3 + KClO_3 \longrightarrow Na_2MnO_4 + KCl + H_2O + CO_2$

$$\begin{array}{ll} Mn^{+IV} - 2e = Mn^{+VI} & \Big| \; 3 \\ Cl^{+V} + 6e = Cl^{-} & \Big| \; 1 \end{array}$$

---

* 3 $CO(NO_3)_2$ மூலக்கூறுகள் தோன்றுவதற்கு மேலும் HNO_3 மூலக்கூறுகள் தேவைப்படுவதால் HNO_3-இன் குணகத்தை 2-லிருந்து 8-க்கு உயர்த்த வேண்டும்.

$$3MnO(OH)_2+3Na_2CO_3+KClO_3=3Na_2MnO_4+KCl+3H_2O+3CO_2\uparrow$$

(6) $AS_2S_3+HNO_3+H_2O=H_3ASO_4+H_2SO_4+NO$

இச் சமன்பாட்டை தருவிக்கும்போது AS_2 S_3 மூலக்கூறு மொத்தமாக 28 எலக்ட்ரான்களை இழக்கின்றன என்பதை மனதில் கொள்ளவேண்டும். ஏனென்றல்

$$2AS^{+III} - 2\cdot2e = AS^{+V}$$

$$3S^{-II} - 3\cdot8e = 3S^{+VI}$$

ஆகையால்

$$\begin{array}{l|l} AS_2S_3 - 28e = 2AS^{+V} + 3S^{+VI} & 3 \\ N^{+V} + 3e = N^{+II} & 28 \end{array}$$

$$3AS_2S_3+28HNO_3+4H_2O=6H_3ASO_4+9H_2SO_4+28NO\uparrow$$

ஆக்சிஜனேற்ற—ஒடுக்க வினைகளுக்கான சமன்பாடுகளில் இந்த முறையில் குணகங்களை கண்டுபிடிப்பதில் சில வேளைகளில் கஷ்டங்கள் ஏற்படலாம் என்பது குறிப்பிடத்தக்கது. சான்ருக காரக் கரைசலில் குரோமியம் (III), CrO_4^{--} அயனிகளாக H_2O_2-ஆல் ஆக்சிஜனேற்றமடைவதை நோக்குவோம். காரக் கரைசலில் குரோமியம் III, குரோமைட்டாக $KCrO_2$ போன்று உள்ளது. ஆகையால் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$KCrO_2+H_2O_2+KOH \longrightarrow K_2CrO_4+H_2O$$

இவ்வினையில் Cr^{+III} (Cr^{+VI}-ஆக மாற்றப்படுகிறது) எலட்ரான்களை இழக்கின்றன. இவ்வினையில் ஆக்சிஜனேற்றியாகவுள்ள H_2O_2 இந்த எலக்ட்ரான்களை வாங்கிக்கொள்கின்றன. ஒரே ஒரு எலட்ரானை ஒரு அணுவில் கொண்டுள்ள ஹைட்ரஜனுடைய இணைதிறன் +1-க்கு மேல் இருக்க முடியாது. H_2O_2-இல் ஆக்சிஜனின் இணைதிறனை −1 என்று எண்ணிக்கொள்ள வேண்டியுள்ளது. அதே சமயத்தில் ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடின் அமைப்பு வாய்பாடு H−O−O−H.

இவ்வாய்பாடு இங்கும் ஆக்சிஜன் ஈரிணை திறனுடையதுதான் என்பதை காட்டுகிறது.ஆனால் சில இணைதிறன் அலகுகள் ஆக்சிஜன் அணுக்களை ஒன்று சேர்ப்பதற்கு பயன்படுகின்றன. கணக்

கீட்டில் ஆக்சிஜன் ஹைட்ரஜனுடன் பிணைவதால் ஏற்படும் இணை திறனை மட்டும் கணக்கில் எடுத்துக்கொண்டோம். அதனால்தான் ஆக்சிஜனுக்கு போலியான இணைதிறன் கிடைத்தது. O_2^{--} நேர் அயனிகளை பிரிகையின்போது கொடுக்கக்கூடிய H_2O_2 ஒரு வீரிய மற்ற அமிலம் என்பதை கருத்தில் கொண்டால் இத்தகைய இக்கட்டுகளைத் தவிர்க்கலாம். இவ்வினையில் இத்தகைய ஒவ்வொரு நேர் அயனியும் H_2O மூலக்கூறுகள், CrO_4^{--} நேர் அயனிகள் தோன்றுவதற்கு பயன்படும் இரண்டு O^{--} அயனிகளை கொடுக்கிறது. இரண்டு O^{--} அயனிகள் 4 எலக்ட்ரான்களை மிகையாக பெற்றுள்ளன. ஆகையால் எலக்ட்ரான்களின் மறுபங்கீட்டை பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.

$$\begin{array}{l|l} Cr^{+III} - 3e = Cr^{+VI} & 2 \\ O_2^{--} + 2e = 2O^{--} & 3 \end{array}$$

இவ்வினைக்கான சமன்பாட்டை இதிலிருந்து கண்டு பிடிக்கலாம்.

$$2\,KCrO_2 + 3\,H_2O_2 + 2\,KOH = 2\,K_2CrO_4 + 4H_2O$$

அல்லது

$$2CrO_2^{-} + 3\,H_2O_2 + 2\,OH^{-} = 2\,CrO_4^{--} + 4H_2O$$

அம்மோனியம் பெர்சல்பேட் $(NH_4)_2S_2O_8$ ஆக்சிஜனேற்ற மடைவதிலும் ஆக்சாலிக் அமிலம் $H_2C_2O_4$ ஆக்சிஜன் ஒடுக்கமடைவதிலும் இத்தகைய இக்கட்டுகள் நேர்கின்றன. இதற்கான சமன் பாடுகளைப் பெறுவது பற்றி பின்னர் ஆராயப்படும். ஆக்சிஜனேற்ற—ஒடுக்க வினைகளுக்கான சமன்பாடுகளைப் பெறுவதற்கு எலக்ட்ரான்—அயனி முறையை பயன்படுத்தினால் இத்தகைய இக்கட்டுகளையும் இடையூறுகளையும் தவிர்க்கலாம். ஆக்சிஜனேற்ற ஒடுக்க வினைகளை கேல்வனிக் மின்கலத்தில் நிகழும்படி செய்தால் மின்னோட்டம் ஏற்படுகிறது என்று முன்பே பார்த்தோம். இதற்கு ஆக்சிஜனேற்றியும் ஆக்சிஜனேற்றியும் பிரித்து வைக்கப் பட்டிருத்தல் வேண்டும். அதாவது வெவ்வேறு கலங்களில் இருக்க வேண்டும். ஆனால் எலக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி அடையத்தக்க வாய்ப்பு இருக்கவேண்டும். ஆக்சிஜன் ஒடுக்கி ஒரு கலத்தில் ஏற்ற மடைகிறது, மற்றொன்றில் ஆக்சிஜனேற்றி (ஆக்சிஜன் ஒடுக்கி இழந்த எலக்ட்ரான்கள் உலோக மின் கடத்தி மூலம் வந்து ஆக்சிஜனேற்றியை அடைகின்றன) ஒடுக்கமடைகிறது. இவ்விரண்டு கலங்களிலும் நிகழும் வினைகளுக்கு தனித்தனியாக

சமன்பாடுகளை எழுதி, இழந்த, ஏற்ற எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையை சமன்செய்து, இரண்டு சமன்பாடுகளையும் கூட்டினால் மின் கலம் இயங்கும்போது நிகழும் ஆக்சிஜனேற்ற—ஒடுக்க செயல் முறைக்கான மொத்த சமன்பாட்டைப் பெறலாம்.

பின்வரும் எடுத்துகளை சிந்திக்கலாம்.

1. முதலில் I^- அயனிகள் Fe^{+++} அயனிகளால் ஆக்சிஜனேற்றமடைவதற்கான அயனிச் சமன்பாட்டை தருவிக்கலாம். ஒரு கலத்தில் I^- அயனிகள் I_2-ஆக ஆக்சிஜனேற்றமடைவதற்கான சமன்பாடு:

$$2I^- - 2e = I_2$$

மற்றொரு கலத்தில் Fe^{+++} அயனிகள் எலக்ட்ரான்களை ஏற்று Fe^{++}-ஆக ஆக்சிஜன் ஒடுக்கமடைகின்றன:

$$Fe^{+++} + e = Fe^{++}$$

இழந்த, ஏற்ற எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையை சமப்படுத்த இரண்டாவது சமன்பாட்டை 2-ஆல் பெருக்கி இரண்டு சமன்பாடுகளையும் கூட்டு :

$$2\,I^- - 2e = I_2$$

$$2\,Fe^{+++} + 2e = 2\,Fe^{++}$$

$$\overline{2I^- + 2\,Fe^{+++} = I_2 + 2\,Fe^{++}}$$

இதுதான் I^- அயனி ஆக்சிஜனேற்றம் அடைவதற்கான அயனிச் சமன்பாடு.

2. அமிலக் கரைசலில் MnO_4^- அயனிகளால் $C_2O_4^{--}$ அயனிகள் ஆக்சிஜனேற்ற மடைவதை ஆராயலாம். இங்கு $C_2O_4^{--}$ ஆக்சிஜன் ஒடுக்கி CO_2-ஆக ஆக்சிஜனேற்ற மடைகிறது. இவ்வினையைச் சமன்பாடு (1) ஆல் குறிப்பிடலாம்

$$C_2O_4^{--} - 2e = 2\,CO_2 \qquad (1)$$

ஆக்சிஜனேற்றி (MnO_4^- அயனி) எலக்ட்ரான்களை ஏற்றுக் கொண்டு Mn^{++}-ஆக ஒடுக்கமடைகிறது.

$$MnO_4^- + H^+ + e \rightarrow Mn^{++} + H_2O$$

இருப்பினும் இருபக்கங்களிலும் உள்ள H, O அணுக்களின் எண்ணிக்கை சமமாயில்லாததால் இச்சமன்பாடு சரியல்ல. இச் சமன்பாட்டை சமன் செய்ய MnO_4^- அயனியின் ஆக்சிஜன், ஹைட்ரஜன் அயனிகளுடன் சேர்ந்து H_2O மூலக்கூறுகளை கொடுக்கிறது என்பதை குறிப்பிடவேண்டும். எட்டு H^+ அயனிகள் நான்கு O அணுக்களுடன் சேர்ந்து நான்கு H_2O மூலக்கூறுகளை கொடுக்கின்றன. எனவே சமன்பாட்டை எழுதலாம்.

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + e \rightarrow Mn^{++} + 4\,H_2O$$

இப்போது அணுக்களின் எண்ணிக்கை சமமாகிவிட்டது. இருப்பினும் இரண்டு பக்கங்களிலுள்ள மின்னேற்றம் வேறுபட்டிருப்பதால் சமன்பாடு இன்னும் தவறாகத்தான் உள்ளது. இடது பக்கத்திலுள்ள அயனிகளின் மொத்த மின்னேற்றம் $-1 + 8 - 1 = +6$ வலது பக்கம் மொத்த மின்னேற்றம் $+2$ மின்னேற்றத்தை சமன் செய்ய இடது பக்கம் ஒரு எலக்ட்ரானுக்குப்பதில் 5 எலக்ட்ரான்களை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். ஏனென்றால் $-1 + 8 - 5 = +2$. ஆகையால் ஆக்சிஜனேற்றி (MnO_4 அயனிகள்) Mn^{++} எதிர் அயனிகளாக ஒடுக்கமடைவதை பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e = Mn^{++} + 4\,H_2O \qquad (2)$$

$C_2O_4^{--}$ அயனிகள் கொடுத்த எலக்ட்ரான்களையும் MnO_4^- அயனிகள் ஏற்ற எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையையும் சமன் செய்ய சமன்பாடு (1)-ஐ 5-ஆலும் சமன்பாடு (2)-ஐ 2 ஆலும் பெருக்கி இரண்டு சமன்பாடுகளையும் கூட்டவேண்டும்:

$$5\,C_2O_4^{--} - 10\,e = 10\,CO_2$$

$$2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 10\,e = 2\,Mn^{++} + 8\,H_2O$$

$$5\,C_2O_4^{--} + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ = 2\,Mn^{++} + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

இதை சரிபார்க்க இரண்டு பக்கங்களிலுமுள்ள ஆக்சிஜன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையையும் மின்னேற்றத்தையும் எண்ணிப் பார்க்கவேண்டும்.

மின்னேற்றம்	$-10 - 2 + 16 = +4$
ஆக்சிஜன் அணுக்கள்	$20 + 8 = 20 + 8$

எனவே சமன்பாடு சரியாயுள்ளது.

இம்முறையில் வினைகளின் சமன்பாடுகளை வருவிப்பதற்கு தனிமங்களின் இணைதிறன்கள் தெரிந்திருக்கவேண்டிய அவசிய மில்லை என்பதை இந்த எடுத்துக்காட்டு காட்டுகிறது. ஏனென்றால் இது வெறும் எண் கணித செயல்முறையை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது. இதில் இழந்த ஏற்ற எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையை கண்டுபிடிக்க பகுதிச் சமன்பாடுகள் 1, 2-இன் மொத்த மின்னேற்றத்தை எண்ணி பின்னர் சமன் செய்ய வேண்டும். இணைதிறன் மாற்ற முறையால் சமன்பாட்டை தருவித்தால் கார்பனுக்கு தவறான இணைதிறன் (+3) கிடைத்திருக்கும். ஆனால் இங்கும் கார்பனுடைய இணைதிறன் நான்குதான்.

எலக்ட்ரான் - அயனி முறையில் MnO_4^- அல்லது CrO_4^- போன்ற கரைசலில் உண்மையிலேயே இருக்கக்கூடிய அயனிகளை ஆராய்கிறோம். Mn^{+VII} அல்லது Cr^{+VI} போன்ற புனைவான அயனிகளை அல்ல. எனவே இது எலக்ட்ரான்-அயனி முறையிலுள்ள மற்றொரு நன்மை.

3. Cr^{+++} பெர்சல்பேட் அயனியால், $S_2O_8^{--}$ $Cr_2O_7^{--}$ ஆக ஆக்சிஜனேற்றமடைவதற்கான சமன்பாட்டை தருவிக்கலாம். ஆக்சிஜன் ஒடுக்கிற்கு எழுதலாம்:

$$2\,Cr^{+++} \rightarrow Cr_2O_7^{--}$$

குறைகின்ற ஆக்சிஜன் அணுக்கள் ஆக்சிஜனேற்றியிலிருந்து வரவேண்டும் என்று தோன்றக்கூடும். அதாவது $S_2O_8^{--}$ அயனிகளிலிருந்து இம்முறையில் இவ்வினை ஒரு மின் கலத்தில் நிகழ்கிறது என்ற கருத்து அடிப்படையாக உள்ளது என்பதை நினைவு கூற வேண்டும். இங்கு Cr^{+++}, $S_2O_8^{--}$ அயனிகளெல்லாம் வெவ்வேறு கலங்களில் உள்ளன. எனவே நீரிலிருந்துதான் ஆக்சிஜன் வந்திருக்கவேண்டும். ஆகையால் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கிக்கான பகுதிச் சமன்பாடு*

$$2\,Cr^{+++} + 7\,H_2O - 6e = Cr_2O_7^{--} + 14\,H^+$$

$S_2O_8^{--}$ ஆக்சிஜனேற்றிக்கும் நாம் எழுதலாம்

$$S_2O_8^{--} + 2\,e = 2\,SO_4^{--}$$

---

* இச்சமன்பாட்டில் மின்னேற்றம் சமமாயுள்ளது.

$$+6 - (-6) = -2 + 14$$

ஒரு எலக்ட்ரானை இழப்பது ஒரு அலகு மின்னேற்றம் அதிகரிப்பதற்கு சமமாகும்.

எனவே,

$$2\,Cr^{+++} + 7\,H_2O - 6\,e = Cr_2O_7^{--} + 14\,H^+$$

$$3\,S_2O_8^{--} + 6\,e = 6\,SO_4^{--}$$

$$Cr^{+++} + 3\,S_2O_8^{--} + 7\,H_2O = Cr_2O_7^{--} + 6\,SO_4^{--} + 14H^+$$

மின்னேற்றம் சமமாயுள்ளதால் : $+6-6=-2-12+14$ இந்த சமன்பாடு சரியானது.

4. காரக் கரைசலில் CrO_2^- அயனிகள் H_2O_2-ஆல் CrO_4^{--}-ஆக ஆக்சிஜனேற்றமடையும் வினைக்கு சமன்பாட்டை தருவிக்கலாம். ஆக்சிஜன் ஒடுக்கிற்கு CrO_2^- அயனிகள்.

$$CrO_2^- \rightarrow CrO_4^{--}$$

மேலே விளக்கப்பட்ட காரணத்தால் தேவைப்படும் இரண்டு ஆக்சிஜன் அணுக்கள் இரண்டு நீர் மூலக்கூறுகளிலிருந்து எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டுள்ளன.

$$CrO_2^- + 2\,H_2O \rightarrow CrO_4^{--} + 4\,H^+$$

அயனிகளின் மொத்த மின்னேற்றம் இடது பக்கத்தில் -1 வலது பக்கத்தில் $+2$. CrO_2^- அயனி ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியாயிருப் பதால் இவ்வினையின்போது எலக்ட்ரான்களை இழக்கிறது. ஒரு எலக்ட்ரானை இழப்பது ஒரு அலகு நேர் மின்னேற்றம் அதிகரிப் பதற்குச் சமானமாகும். இரண்டு பக்கங்களிலுமுள்ள எலக்ட்ரான் களின் எண்ணிக்கையை சமன் செய்ய சமன்பாட்டின் இடதுபக்க முள்ள மின்னேற்றத்தை $+3$ அலகு உயர்த்தவேண்டும். அதாவது மூன்று எலக்ட்ரான்களை நீக்கவேண்டும். அப்போது

$$CrO_2^- + 2\,H_2O - 3\,e = CrO_4^{--} + 4\,H^+$$

ஆக்சிஜனேற்றிக்கும், H_2O_2 நாம் எழுதலாம்.

$$H_2O_2 + 2\,e = 2\,OH^-$$

ஆகையால்

$$2\,CrO_2^- + 4\,H_2O - 6\,e = 2\,CrO_4^{--} + 8\,H^+$$

$$3\,H_2O_2 + 6\,e = 6\,OH^-$$

$$8\,H^+ + 8OH^- = 8\,H_2O$$

$$2\,CrO_2^- + 3\,H_2O_2 + 2\,OH^- = 2\,CrO_4^{--} + 4H_2O$$

நாம் மூன்ருவது சமன்பாடு ஒன்று எழுதவேண்டியுள்ளது. ஏனென்ருல் தோன்றுகின்ற H^+ அயனிகள் காரக்கரைசலில் தனித்திருக்க முடியாமல் காரத்தினுடைய OH^- அயனிகளுடன் சேருகின்றன.

CrO_2^- அயனிகள் CrO_4^{--} அயனிகளாக மாறுவதற்கு வேண்டிய ஆக்சிஜன் OH^- அயனிகளிலிருந்து பெறப்பட்டது என்று கருதிக்கொண்டு எழுதினுலும் இதே சமன்பாட்டை பெறலாம். இருப்பினும் இங்கு சரியான சமன்பாடு

$$CrO_2^- + 4\ OH^- - 3\ e = CrO_4^{--} + 2\ H_2O$$

இது சரியல்ல.

$$CrO_2^- + 2\ OH^- - 2\ e = CrO_4^{--} + 2\ H^+$$

ஏனென்ருல் OH^- அயனிகள் வினைப்படுவதால் H^+ அயனிகளை பெறமுடியாது.

5. மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டில் H_2O_2-தான் ஆக்சிஜனேற்றி. இருப்பினும் வலிமைமிக்க ஆக்சிஜனேற்றிகளுடன் ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $Mn\ O\ (OH)_2$ போன்ற) H_2O_2 ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியாக செயல்படுகிறது. அது தனி O_2-ஆக ஆக்சிஜனேற்றமடைகிறது.

$$H_2O_2 - 2\ e = O_2 \uparrow + 2\ H^+$$

சான்ருக MnO_4^- அயனி அமிலக் கரைசலில் H_2O_2-ஆல் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கமடைவதற்கான சமன்பாட்டை தருவிக்கலாம்.

$$5\ H_2O_2 - 10\ e = 5\ O_2 + 10\ H^+$$

$$2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 10\ e = 2\ Mn^{++} + 5O_2 \uparrow + 8\ H_2O$$

$$2\ MnO_4^- + 5\ H_2O_2 + 6\ H^+ = 2\ Mn^{++} + 5\ O_2 \uparrow + 8\ H_3O$$

6. அமிலக் கரைசலில் MnO_4^- அயனிகளால் ஹைட்ரஜன் சல்பைடு ஆக்சிஜனேற்றமடைகிறது.

$$5\ H_2S - 10e = 5\ S + 10H^+$$

$$2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 10e = 2\ Mn^{++} + 4\ H_2O$$

$$5\ H_2S + 2\ MnO_4^- + 6\ H^+ = 2\ Mn^{++} + \downarrow 5\ S + 4\ H_2O$$

7. அமிலக் கரைசலில் I^- அயனிகள் $Cr_2O_7^{--}$-ஆல் ஆக்சிஜனேற்றமடைகிறது.

$$6\,I - 6\,e = 3\,I_2$$
$$Cr_2O_7^{--} + 14\,H^+ + 6\,e = 2\,Cr^{+++} + 7\,H_2O$$
$$6\,I^- + Cr_2O_7^{--} + 14H^+ = 3I_2 + 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

8. HNO_3-இல் FeS கரைவது,

$$FeS - 3e = Fe^{+++} + S$$
$$NO_3 + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$$
$$FeS + NO_3^- + 4H^+ = Fe^{+++} + \downarrow S = NO\uparrow = 2H_2O$$

9. Mn^{++} அயனிகள் $NaBiO_3$-ஆல் MnO_4^--ஆக ஆக்சிஜனேற்றமடைகிறது.

$$2\,Mn^{++} + 8H_2O - 10e = 2MnO_4^- + 16H^+$$
$$5\,NaBiO_3 + 3OH^+ + 10e = 6Na^+ + 5Bi^{+++} + 15H_2O$$
$$2\,Mn^{++} + 5NaBiO_3 + 14\,H^+ = 2MnO_4^- + 5Na^+ + 5\,Bi^{+++} + 7H_2O$$

10. Mn^{++} அயனிகள் $S_2O_8^{--}$ அயனிகளால் MnO_4^--ஆக ஆக்சிஜனேற்றமடைகிறது.

$$2Mn^{++} + 8H_2O - 10e = 2MnO_4^- + 16H^+$$
$$5S_2O_8^{--} + 10e = 10SO_4^{--}$$
$$2Mn^{++} + 5S_2O_8^{--} + 8H_2O = 2MnO_4^- + 10SO_4^{--} + 16H^+$$

வினாக்களும் கணக்குகளும்

1. இரட்டை உப்புகளுக்கும் அணைவு உப்புகளுக்கும் இடையில் உள்ள வேறுபாடுகள் யாவை ?

2. Fe^{+++} அயனிக்கான ஒரு தனிச்சிறப்புச் சோதனை அம்மோனியம் தயோசயனேட்டுடன் NH_4CNS வினைப்படுத்துதல். இதனால் ∴பெரிதயோசயனேட்* $Fe(CNS)_3$ உண்டாகிறது. கரைசல் இரத்தச் சிவப்பாகிறது. $(NH_4)\,Fe\,(SO_4)_2$-டன் இந்நிறம் உண்டாகிறது. ஆனால் $K_3[Fe(CN)_6]$-டன் உண்டாவதில்லை. இதை விளக்கு.

* மேலும் பல இரும்பு தயோசயனேட் அணைவுகள்.

3. $K_3[Fe(CN)_6]$, Fe^{II} உப்புகளுடன் வினைப்படுவதை பின்வரும் சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$2K_3[Fe(CN)_6]+3FeSO_4=Fe_3[Fe(CN)_6]_2+3K_2SO_4$$

இவ்வினைக்கான அயனிச் சமன்பாட்டை எழுது.

4. பின்வரும் சேர்மங்களில் (அ) அணைவு அயனியின் மின்னேற்றம் (ஆ) மைய அயனியின் ஈதல் எண்ணும், மின்னேற்றமும் யாவை என்றுகூறு:

$K_2[PtCl_6]$; $H[AuCl_4]$; $[CO(NH_3)_6]SO_4$; $Na_3[Co(NO_2)_6]$

5. பின்வரும் சேர்ம வரிசையில் (அ) அணைவுகளின் மின்னேற்றம் (ஆ) அணைவின் வெளிக் கோள இயைபு ஆகியவை எப்படி மாறுபடுகின்றன என்று குறிப்பிடு.

$[CO(NH_3)_6]Cl_3$; $[CO(NH_3)_5NO_2]Cl_2$; $[CO(NH_3)_3(NO_2)_3]$; $[CO(NO_2)_6]K_3$

இச் சேர்ம வரிசையில் ஒத்த செறிவுள்ள இச் சேர்மங்களின் கரைசல்களுடைய கடத்துத்திறன்கள் எப்படி மாறுபடுகின்றன ?

6. ஒத்த முற்றுரு வாய்பாடுடைய $PtCl_2Br_2 \cdot 4NH_3$ இரண்டு சேர்மங்கள் $AgNO_3$ கரைசலுடன் வினைப்படுவதில் வேறுபடுகின்றன. $AgNO_3$-டன் ஒன்று AgCl வீழ்படிவையும் மற்றொன்று AgBr-ஐயும் கொடுக்கின்றன. வேறுபாடுகளை விளக்கு. ஒவ்வொரு சேர்மத்திற்கும் ஈதல் வாய்பாட்டை எழுது.

7. ஒத்த முற்றுரு வாய்பாடுடைய $CO\,BrSO_4 \cdot 5H_2$ இரண்டு சேர்மங்களை எந்த வினைபொருள்களால் வேறுபடுத்திக் காணலாம் என்று கூறு.

8. வீழ்படிவடைதல் வினைகளின் போக்கு அளவுகளின் பிரிகையால் எப்படி மாற்றமடைகிறது என்று விளக்கு.

9. Ag^+ அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைபொருள்கள் வெள்ளியின் பல்வேறு அணைவுச் சேர்மங்களுடன் வீழ்படிவு கொடுப்பதை நிர்ணயிக்கும் குணகங்களைக் கூறு.

10. பின்வரும் அணைவு உப்புகளின் 0·1M கரைசல்களிலுள்ள Ag அயனிகளின் செறிவுகளை கணக்கிடு: $[Ag(NH_3)_2]NO_3$; $Na[AgS_2O_3]$, $K[Ag(CN)_2]$.

விடை : $5{\cdot}5\times10^{-3}M$; $1\times10^{-7}M$; $2{\cdot}9\times10^{-8}M$

11. முந்திய கணக்கின் விடைகளைப் பயன்படுத்தி 0·2M $Na[AgS_2O_3]$ கரைசலுக்கு சம கன அளவு (அ) 0·2M $KBrO_3$ (ஆ) 0·2M KI கரைசல்களை சேர்த்தால் $AgBrO_3$ ($SP=5{\cdot}8\times10^{-5}$) AgI ஆகியவை வீழ்படிவடையுமா என்று கண்டுபிடி.

12. $AgNO_3$-டன் மிகையான KCN-ஐ சேர்த்தால் $K[Ag(CN)_2]$ அணைவு உப்பு கிடைக்கிறது. சம கன அளவில் 0·2M $K[Ag(CN)_2]$, KI

கரைசல்களைக் கலக்கும்போது AgI உண்டாவதைத் தடுக்கத் தேவைப்படும் மிகையான KCN செறிவைக் கண்டுபிடி.

விடை : $2{\cdot}6\times10^{-4}$M அல்லது அதிகம்.

13. கேட்மியம் அம்மைன் அணைவுக் கரைசலை $[Cd(NH_3)_4]SO_4$, KCN-டன் சேர்த்தால் கேட்மியம் சயனைடு அணைவு கிடைக்கிறது. இவ் வினைக்கான மூலக்கூறு, அயனிச் சமன்பாடுகளை எழுது. இது நிகழ்வதற் கான காரணத்தையும் விளக்கு.

14. Cd^{++} அயனி காரங்களுடன் $Cd(OH)_2$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவா கவும், H_2S-டன் CdS-ஐ மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாகவும் கொடுக்கின்றன. இந்த வினைப்பொருள்களுடன் வினைப்படுத்தும் முன்பு கேட்மியம் உப்புக் கரைசலுக்கு மிகையான KCN-ஐ சேர்த்தால் H_2S-டன் மட்டும் வீழ்படிவு உண்டாகிறது, காரங்களுடன் உண்டாவதில்லை. இதை விளக்கு.

15 Ag^+ அயனிகளின் செறிவு குறைவாயிருந்தபோதிலும், $K[Ag(CN)_2]$ கரைசலுடன் H_2S அதிகமான அளவு Ag_2S வீழ்படிவை ஏன் கொடுக்க வேண்டும் என்று விளக்கு.

16. மற்ற அயனிகளை கண்டறிவதில் Fe^{+++} அயனிகள் குறுக்கிடும் போது அவற்றை எப்படி மறைப்பது என்று விளக்கு. குறுக்கிடும் அயனி களை பகுப்பாய்வில் எப்படி மறைப்பது என்பதற்கான மற்ற எடுத்துக் காட்டுகளைக் கொடு.

17. எ∴கில் உள்ள நிக்கலை பருமனறி பகுப்பு முறையால் நிர்ணயிக்க எடையிடப்பட்ட எ∴கை HCl-இல் கரைத்து Fe^{++}-ஐ நைட்ரிக் அமிலத் தால் Fe^{+++}-ஆக ஆக்சிஜன் ஏற்றம்செய்து,டார்ட்டாரிக்(அல்லது சிட்ரிக்) அமிலம் கரைசலுக்கு சேர்க்கப்பட்டது. இக்கரைசலுடன் அம்மோனி யாவை சேர்த்து, காரத்தன்மை அடையச் செய்து Ni^{++} டைமெத்தில் கிளையாக்சைமால் வீழ்படிவடையச் செய்யப்பட்டது, இவ்வீழ் படிவு வடிகட்டப்பட்டு, கழுவப்பட்டு 120° வெப்ப நிலையில் உலர்த்தப் பட்டது (சுடப்பட்டது). வீழ்படிவின் எடை, வாய்பாடு ஆகியவற்றி லிருந்து எடுத்துக்கொள்ளப்பட்டுள்ள எ∴கில் இருக்கும் நிக்கலின் எடை கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. நிக்கலை வீழ்படிவடையச் செய்வதில் டார்ட்டாரிக் (அல்லது சிட்ரிக்) அமிலத்தை சேர்ப்பதன் நோக்கம் என்ன என்று விளக்கு.

18. உள் அணைவு உப்புகள் என்றால் என்ன? காப்பர் அமினோ அசிட் டேட், நிக்கல் டைமெத்தில் கிளையாக்சைம் ஆகியவற்றின் அமைப்பு வாய் பாடுகளை எழுது.

19. பகுப்பாய்வில் ஏன் உள் அணைவு உப்புகள் தயாரிப்பது மிகுந்த முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளது என்று விளக்கு.

20. பகுப்பாய்வில் பல்வேறு அயனிகளுக்கு கரிம வினைப்பொருள்களை தேர்ந்தெடுக்கும் ஆராய்ச்சியின் உள்ளார்ந்த இயல்பை விவரி.

21. பின்வரும் வினைகளுக்கு அயனிச் சமன்பாடுகளை எழுது. எந்த அயனிகள் அல்லது அணுக்கள் ஆக்சிஜனேற்றமும் ஒடுக்கமும் அடைகின்றன என்று குறிப்பிடு.

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + \downarrow Cu$$

$$Ag_2SO_4 + 2FeSO_4 = \downarrow 2Ag + Fe_2(SO_4)_3$$

$$2KI + Br_2 = 2KBr + I_2$$

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 = \downarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

இவ்வினைகளில் ஆக்சிஜனேற்றமும் ஒடுக்கமும் அடைந்த அணுக்களின் இணைதிறன் மாற்றங்கள் யாவை ?

22. **பின்வரும் ஆக்சிஜனேற்ற-ஒடுக்க வினைகளினுடைய குணகங்களைக் கண்டுபிடி. எப்பொருள்கள் ஆக்சிஜனேற்றிகள் அல்லது ஒடுக்கிகள் என்று குறிப்பிடு :**

$$FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

$$KMnO_4 + KNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow KNO_3 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

$$H_2O_2 + KI + HCl \longrightarrow I_2 + KCl + H_2O$$

$$MnO(OH)_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + H_2O + O_2 \uparrow$$

$$KClO_3 + FeCl_2 + HCl \longrightarrow KCl + FeCl_3 + H_2O$$

$$Na_2SO_3 + Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + HI$$

$$CuS + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO \uparrow + H_2O + \downarrow S$$

$$As_2S_5 + HNO_3 \longrightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO \uparrow + H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + H_2S \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + \downarrow S + H_2O$$

$$KMnO_4 + H_2SO_4 + H_2S \longrightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + \downarrow S + H_2O$$

$$KMnO_4 + KCrO_2 + H_2O \longrightarrow K_2CrO_4 + \downarrow MnO(OH)_2$$

23. **பின்வரும் வினைகளின் அயனிச் சமன்பாடுகளை அயனி-எலக்ட்ரான் முறையைக் கொண்டு எழுது :**

$$Fe^{++} + NO_3^- + H^+ \longrightarrow Fe^{+++} + NO \uparrow + H_2O$$

$$Mn^{++} + PbO_2 + H^+ \longrightarrow MnO_4^- + Pb^{++} + H_2O$$

$$ClO_3^- + SO_3^{--} + H^+ \longrightarrow Cl^- + SO_4^{--} + H_2O$$

$$I^- + NO_2^- + H^+ \longrightarrow I_2 + NO \uparrow + H_2O$$

$$Cr^{+++} + S_2O_8^{--} + H_2O \longrightarrow Cr_2O_7^{--} + SO_4^{--} + H^+$$

தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் வினைகளும் பகுப்பாய்வு செய்முறையும்

51. தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் பொதுவான தனிப்பட்ட இயல்புகள்

அலுமினியம், குரோமியம், அயர்ன் (இரும்பு), மாங்கனீஸ், சிங்க் கோபால்ட், நிக்கல் மற்றும் சில உலோகங்களின் எதிர் அயனிகள் தொகுதி III-ஐ சேர்ந்தவை. இத்தொகுதியின் எதிர் அயனிகள் தொகுதி I, II ஆகியவற்றிலிருந்து வேறுபட்டுள்ளன. இவைகள் கொடுக்கும் சல்பைடுகள் நீரில் கிட்டத்தட்ட கரைவதில்லை. ஆனால் நீர்த்த அமிலங்களில் கரைகின்றன. அல்லது நீரால் சிதைக்கப்பட்டு, அமிலங்களில் கரையக்கூடிய ஹைட்ராக்சைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

தொகுதி III சல்பைடுகள் அமிலங்களில் கரைபவை. எனவே அமிலக் கரைசலில் இவைகளை வீழ்படிவடையச் செய்ய இயலாது. நடுநிலைக் கரைசலில் தொகுதி III சல்பைடுகள் வீழ்படிவடைவதில்லை. அல்லது வீழ்படிவடைதல் அரைகுறையாக நடைபெறுகிறது (Zn^{++} எடுத்துக்காட்டு).

H_2S மிகவும் வீரியமற்ற அமிலமாயிருப்பதால் கரைசலில் S^{--} அயனிகளின் செறிவு குறைவாயுள்ளது. எனவே பெரும்பாலான தொகுதி III சல்பைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களை எட்டமுடிவதில்லை. இருப்பினும் H_2S-க்குப் பதில் மிக அதிகமாகப் பிரிகை அடையும் அதன் உப்புகளில் ஒன்றை பயன்படுத்தினால் தொகுதி III எதிர் அயனிகள் முழுமையாக வீழ்படிவடைகின்றன; சான்றாக

$$MnSO_4 + (NH_4)_2S = \downarrow MnS + (NH_4)_2SO_4$$

ஆகையால் தொகுதி III எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்ய pH-ஐ $\geqslant 7.2$-ஆக வைத்துக்கொண்டு (சான்றாக அம்மோனியம் தாங்கல் கலவையின் முன்னிலையில் pH $= 8.9$ உள்ள போது) H_2S-டன் வினைப்படுத்தவேண்டும். அல்லது தொகுதி III

வினைப்பொருளான* அம்மோனியம் சல்பைடை $(NH_4)_2S$ சேர்க்க வேண்டும்.

தகுந்த சூழ்நிலையில் (பகுதி 52. பார்) பெரும்பான்மையான தொகுதி III எதிர் அயனிகள் தொகுதி வினைப்பொருளால் சல்பைடுகளாக —Fe_2S_3, FeS, MnS, NiS, COS வீழ்படிவடைகின்றன. இங்கு Al^{+++}, Cr^{+++} விதிவிலக்குகள்; இவற்றின் ஹைட்ராக்சைடுகள் $Al(OH_3)$, $Cr(OH)_3$ சல்பைடுகளைவிட குறைவாக கரைபவை. எனவே ஹைட்ராக்சைடுகள் $(NH_4)_2$-ஆல் வீழ்படிவடைகின்றன. Al^{+++}, Cr^{+++} தவிர இந்நூலில் ஆராயப்படாத தொகுதி III-இன் மற்ற பல எதிர் அயனிகளும் ஹைட்ராக்சைடுகளாக (Be^{++}, Sc^{+++}, La^{++}, Zn^{++++} மேலும் மற்றவைகள்) வீழ்படிவடைகின்றன.

சல்பைடுகளாக வீழ்படிவடையும் பகுப்பாய்வு தொகுதி III-இன் எதிர் அயனிகள் மெண்டலீப் தனிம வரிசை அட்டவணையின் நான்காவது நீள் வரிசையில் நடுவில் உள்ளன. அதாவது இவ்வரிசையில் மூன்ருவது எலக்ட்ரான் சுற்றுப்பாதை 8-லிருந்து 18 வரை எலக்ட்ரான்கள் நிரப்பப்படுகின்றன. ஆகையால் இந்த எதிர் அயனிகள் வழக்கமாக முழுமையடையாத வெளி எலக்ட்ர சுற்றுப்பாதைகளைப் பெற்றுள்ளன (அட்டவணை 3- , இங்கு விதிவிலக்கு 18 எலக்ட்ரான்களை ஷெல்லில் ள்ள Zn^{++} அயனி, ஆனுல் பண்புகளில் (ஹைட்ரஜன் ச படால் வீழ்படிவடைவதில்) தொகுதி III, IV எதிர் அயனிகளுக்கு இடைப்பட்டதாக உள்ளது.

தொகுதி III எதிர் அயனிகளில் தொகுதி வினைப்பொருளால் ஹைட்ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவடைபவைகளில் Cr^{+++}, Be^{++} தவிர மற்றவைகள் தனிமவரிசை அட்டவணையில் தொகுதிகள் III-V ஆகியவற்றில் குறுகிய வரிசைகளில் அல்லது நீள்வரிசையின் முதல் பாதியில் உள்ளன. முதல் இரண்டு தொகுதிகளின் எதிர் அயனிகளைப்போல் இவைகள் 8 எலக்ட்ரான்கள் கொண்ட முழுமையடைந்த சுற்றுப்பாதைகளை உடைத்தாயிருக்கின்றன (Cr^{+++} தவிர).

பகுப்பாய்வில் முக்கியமான பல தனித்தன்மைகளால் இத்தொகுதி I, II பகுப்பாய்வு தொகுதிகளிலிருந்து பிரித்தறியப்படுவது தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் தனிமங்கள், தனிம

* பகுப்பாய்வில் முக்கியமான இக் கருத்துகளெல்லாம் விளக்கமாக கொள்கை ரீதியாக பகுதிகள் 39, 40 ஆகியவற்றில் விவரிக்கப்பட்டுள்ளன.

வரிசை அட்டவணையில் பெற்றுள்ள இடத்துடன் தொடர்பு கொண்டுள்ளன.

1. அயனி இணைதிறன்கள் : முன்பு ஆராய்ந்த பகுப்பாய்வு தொகுதிகளின் எதிர் அயனிகளின் தனிமங்கள் தனிம வரிசை அட்டவணையின் தொகுதிகள் I, II ஆகியவற்றைச் சேர்ந்தவை. அத்தகைய தனிமம் ஒவ்வொன்றும் உப்பைக் கொடுக்கும் ஆக்சைடு ஒன்றே ஒன்றைத்தான் தருகிறது. ஆகையால் கரைசலில் ஒரே இணைதிறனைக்கொண்ட அயனிகள் இருக்கும். இதற்குமாறாக பகுப்பாய்வு III எதிர் அயனிகளின் தனிமங்கள் தனிம வரிசை அட்டவணையில்* பல்வேறு தொகுதிகளைச் (II, III, VI, VII, VIII) சேர்ந்தவை. மிகத் தாழ்ந்த தொகுதிகளின் (II, III) தனிமங்களுடைய அயனிகள்தான் Zn^{++}, Al^{+++} நிலையான இணைதிறன்களைப் பெற்றுள்ளன. தனிம வரிசை அட்டவணையில் மேல் தொகுதிகளைச் சார்ந்த தனிமங்கள் குரோமியம் (தொகுதி VI), மங்கனீஸ் (தொகுதி VII) இரும்பு, கோபால்ட், நிக்கல் (தொகுதி VIII) பல்வேறு ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகளிலிருப்பதால் கரைசலிலுள்ள இவைகளின் அயனிகள் வேறுபட்ட இணைதிறன்களைக் கொண்டிருக்கும். சான்றாக இந்த எல்லா தனிமங்களும் (நிக்கல், கோபால்ட் தவிர)** ஈரிணைதிறன் அயனிகளையும் (குறைந்த ஆக்சைடின் உப்பு) மூவிணைதிறன் அயனிகளையும் (உயர்ந்த ஆக்சைடின் உப்புகள்) கொடுக்கின்றன. வேறுபட்ட இணை திறனுள்ள அயனிகள் அவைகளின் வினைகளிலும் மாறுபடுகின்றன. இருப்பினும் எல்லா அயனிகளும் நிலைத்தன்மை உள்ளவையல்ல. Mn^{+++}, Cr^{++} அயனிகள் மிகக் குறைவான நிலைத்தன்மை கொண்டவை. பகுப்பாய்வின் சூழ்நிலையில் எளிதில் Mn^{++}, Cr^{+++} அயனிகளாக மாறிவிடுகின்றன. எனவே அவைகளை இங்கு ஆராயப்போவதில்லை. மாறாக இரும்பின் எதிர் அயனிகள் இரண்டும் Fe^{++}, Fe^{+++} நிலைத்தன்மை பெற்றுள்ளன. ஆகையால் பின்வரும் எதிர் அயனிகளை ஆராயலாம்; Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Zn^{++}, CO^{++}, Ni^{++}.

---

* இந்நூலில் ஆராயப்படாத தொகுதி III எதிர் அயனிகளையும் கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டால் இப்பகுப்பாய்வு தொகுதியைச் சார்ந்த தனிமங்கள் தனிம வரிசை அட்டவணையின் முதல், பூஜ்ய தொகுதிகளைத்தவிர மற்ற தொகுதிகளினுள் அடங்கும்.

** கோபால்ட் (III) கரைசலில் அணைவு அயனியாகத்தான் இருக்க முடியும். நிக்கல் III ஆக்சைடையும் Ni_2O_3 அதையொத்த ஹைட்ராக்சைடையுமதான் கொடுக்கிறது ($Ni(OH_3)$).

2. ஆக்சைடுகள், ஹைட்ராக்சைடுகளின் வேதிப் பண்புகள்: பகுப்பாய்வு தொகுதிகள் I, II கார, காரமண் உலோகங்களை கொண்டுள்ளன. இத் தனிமங்கள் முனைப்பான உலோகப் பண்புகளைப் பெற்றவை. உதாரணமாக இவைகளின் ஹைட்ராக்சைடுகள் (மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடு தவிர) மிகவும் வீரிய மிக்க காரங்கள்; மிக எளிதில் கரைபவை.

இருப்பினும் தனிமவரிசை அட்டவணையின் வலது பக்கம் நோக்கிச் சென்றால் தனிமங்களின் உலோகப் பண்புகள் குறைந்து கொண்டே செல்கிறது. அலோகப் பண்புகள் உயர்கின்றன. உயர்ந்தபட்ச அளவை நீள் வரிசைகளில் இரண்டாவது பாதியில் VII தொகுதியில் அடைகின்றன. எனவே பகுப்பாய்வு தொகுதி III தனிமங்களின் ஹைட்ராக்சைடுகள் வீரியமற்ற காரங்களாக நீரில் சுமாராகக் கரையக்கூடியவைகளாக அல்லது ஈரியல்பு உள்ளவைகளாக அல்லது மாதிரி அமிலங்களாகக்கூட இருக்கலாம். பொது விதிக்கு ஏற்ப அமிலப் பண்பு தனிம வரிசை அட்டவணையின் VI, VII தொகுதிகளின் தனிமங்களுடைய உயர்ந்த ஆக்சிஜனேற்ற நிலையில் முனைப்பாக உள்ளது. சான்றாக VII தொகுதித் தனிமமான குரோமியம் CrO, Cr_2O_3, CrO_3 ஆக்சைடுகளைக் கொடுக்கிறது. இவைகளில் முதலிலுள்ள CrO கார ஆக்சைடு. இதையொத்த ஹைட்ராக்சைடு $Cr(OH)_2$ அமிலங்களுடன் மட்டும் உப்புகளைக் கொடுக்கும் வீரியமற்ற காரம். குரோமிக் ஆக்சைடு Cr_2O_3 ஈரியல்புடையது. ஏனென்றால் இது காரங்கள் அமிலங்கள் இரண்டுடனும் உப்புகளைக் கொடுக்கிறது. சான்றாக $CrCl_3$, $KCrO_2$ ஆகியவற்றை தருகிறது. CrO_3 அமிலத் தன்மை உடையது (குரோமிக் அன்ஹைட்ரைடு). இதையொத்த அமிலங்கள் குரோமிக் அமிலம் H_2CrO_4, டைகுரோமிக் அமிலம் $H_2Cr_2O_7$. எனவே மூவிணை திறன் குரோமியம் கரைசலில் Cr^{+++} எதிர் அயனிகளாக அல்லது $KCrO_2$ CrO_2^- நேர் அயனிகளாக இருக்கும். Cr^{+++} அமிலங்களிலும் CrO_2 காரங்களிலும் மேம்பட்டிருக்கும் (பகுதி 45 பார்) குரோமியம் VI கரைசலில் CrO_4^{--} நேர் அயனிகளாக (காரக் கரைசலில்) அல்லது $Cr_2O_7^{--}$ நேர் அயனிகளாக (அமிலக் கரைசலில்) இருக்கிறது.

இதேபோல் மாங்கனீசு பல ஆக்சைடுகளை MnO, Mn_2O_3, MnO_2, MnO_3, Mn_2O_7 கொடுக்கிறது. இவைகளில் முதலிரண்டும் காரத்தன்மை உடையவை. கடைசி மூன்றும் அமிலத்தன்மை உடையவை. அமில ஆக்சைடுகளின் அமிலங்கள் $MnO(OH)_2$ அல்லது H_2MnO_3 (மாங்கனஸ்), H_2MnO_4 (மாங்கனிங்), $HMnO_4$

(பெர்மாங்கனிக்), மாங்கனீஸ் கொடுக்கும் அயனிகளில் .Mn^{++} எதிர் அயனி MnO_4^- (பெர்மாங்கனேட்) நேர் அயனி ஆகிய வற்றை நாம் படிக்கலாம். பிந்தியதை CrO_4^{--}, $Cr_2O_7^{--}$ நேர் அயனிகளைப் போல் பகுப்பாய்வில் நேர் அயனிகளுக்கான சோதனைகளால் கண்டறிந்தாலும், அவைகளின் மிக முக்கியமான வினைகள் அவைகளுடன் நெருங்கிய தொடர்புகொண்ட Mn^{++}, Cr^{+++} எதிர் அயனிகளின் வினைகளுடன் ஆராயப்படுகின்றன.

தனிம வரிசை அட்டவணையின் VIII தொகுதி தனிமங்களுடைய ஹைட்ராக்சைடுகள் (அயர்ன், கோபால்ட், நிக்கல்) வீரிய மற்ற காரங்கள்.

சிங்க், அலுமினியம் ஆகியவற்றின் ஹைட்ராக்சைடுகள் ஈரியல்புடையவை; இப்பண்பைக்கொண்டு இவைகளை தொகுதி III-இன் மற்ற எதிர் அயனிகளிலிருந்து பிரித்துவிடலாம்.

3. உப்புகளின் நீராற்பகுப்பு: தொகுதி III ஹைட்ராக்சைடுகள் வீரியமற்ற காரங்களாயிருப்பதால் அவைகளின் உப்புகள் கணிசமான அளவு நீராற்பகுப்பு அடைகிறது. நீராற்பகுப்பின் காரணமாக வீரியமிக்க அமிலங்களின் உப்புகளுடைய கரைசல்கள் அமிலத்தன்மை பெற்றுள்ளன ($pH<7$). பல்வேறு உப்புகளின் கரைசல்களுடைய pH-ஐ அட்டவணை 10-லிருந்து தோராயமாக நிர்ணயிக்கலாம். இவ்வட்டவணை உப்புக் கரைசல்களிலிருந்து ஹைட்ராக்சைடுகள் வீழ்படிவடையத் தொடங்கும் pH-ஐ கொடுக்கிறது. இம்மதிப்புகள் கரைதிறன் பெருக்கங்களிலிருந்து கணக்கிடப்பட்டவை. எடுத்துக் காட்டாக 0.1M $FeCl_3$ கரைசலிலிருந்து $Fe(OH)_3$ $pH=2.2$ உள்ளபோது வீழ்படிவடையத் தொடங்குகிறது; எனவே இக்கரைசலின் pH, 2.2-க்கு குறைவாயிருக்கவேண்டும்.

ஃபெரிக் உப்புக் கரைல்களின் செறிவுகள் அதிகமாயிருந்தால் அமிலத்தன்மை இன்னும் அதிகமாயிருக்கும். சான்றாக 1M$FeCl_3$ அல்லது $Fe_2(SO_4)_3$ கரைசலின் pH 1·5-க்கு மேலிருக்க முடியாது. இங்கு இந்த pH-இல் $Fe(OH)_3$ வீழ்படிவடையத் தொடங்குகிறது. ஃபெரிக் உப்புகளைப்போல் அலுமினியம், குரோமியம் (III) உப்புகளின் கரைசல்களும் அமிலத்தன்மை உடையதாயிருக்க வேண்டும். ஏனென்றால் இவைகளின் 0·1M உப்புக் கரைசல்களிலிருந்து $Al(OH)_3$ $pH=3·8$ உள்ளபோதும் $Cr(OH)_3$ $pH=4·6$ உள்ளபோதும் வீழ்படிவடையத் தொடங்குகிறது. இதற்கு மாறாக கோபால்ட், நிக்கல், மாங்கனீசு, சிங்க் உப்புக் கரைசல்கள் இலே

சான அமிலத் தன்மையுடனிருக்கும். இம் முடிவுகளுக்கு அடிப்படையான கணக்கீடுகள் திருத்தமற்றதாயிருப்பினும் இவைகள் சோதனை மூலம் பெறப்பட்ட முடிவுகளுடன் அரிதாக சில விதி விலக்குகள் இருந்தபோதிலும் நன்கு ஒத்துள்ளன. சான்ருக N. A. தஞனேவ் கண்டுபிடித்த புள்ளி விவரங்களின்படி 0·1M கோபால்ட், நிக்கல், மாங்கனீஸ் II, சிங்க் உப்புகளின் கரைசல்களுடைய pH சுமார் 6 இருக்கும். அதே செறிவில் ஃபெரிக் உப்புகளின் pH2, அலுமினியம் உப்புகளின் pH 2—4, குரோமியம் (III) உப்பின் pH 2—3.

கரைசலை நெடுநேரம் வைத்திருந்தால், நீராற்பகுப்பின் காரணமாக ஹைட்ராக்சைடுகளின் கார உப்புகள் தோன்றுவதை குறைக்க, உப்புக் கரைசல்களுக்கு அமிலங்கள் சில சமயங்களில் சேர்க்கப்படுகின்றன. சான்ருக ஃபெரஸ், ஃபெரிக் உப்புக் கரைசல்கள் $AlCl_3$ கரைசல்கள் எப்போதும் அமிலப்படுத்தப்படுகின்றன. ஆகையால் அத்தகைய கரைசல்களின் pH = 1 அல்லது அதற்கு குறைவாயிருக்கும்.

பல்வேறு உப்புக் கரைசல்களின் pH வேறுபாடுகள் தெளிவாயிருப்பதால் அறியப்பட வேண்டிய கரைசலில் இருக்கும் அல்லது இல்லாத அயனிகளைக் காட்டுவதில் முக்கியமான ஒன்ருக pH அமைகிறது.

H_2S , H_2CO_3 , HCN போன்ற மிகவும் வீரியமற்ற அமிலங்களின் உப்புகள் மிக அதிகமாக நீராற்பகுப்படைவதால் (அலுமினியம், குரோமியம் உப்புகள்) இவ்வுப்புகள் நீர்க் கரைசலில் இருக்க இயலாது. இத்தகைய உப்புகளைக் கொடுக்கும் அயனிகளடங்கிய கரைசலுடன் ஒரு வினைப்பொருளை சேர்த்தால் ஹைட்ராக்சைடுகள் தோன்றுகின்றன.

4. ஆக்சிஜனேற்ற—ஒடுக்க பண்புகள் : தொகுதிகள் I, II எதிர் அயனிகளின் பகுப்பாய்வில் நாம் காணும் வினைகளெல்லாம் பரிமாற்ற வினைகள். இத்தொகுதிகளை பகுப்பாய்வதற்கு ஆக்சிஜனேற்ற—ஒடுக்க(ஏற்ற ஒடுக்க – redox) வினைகள் பயன்படுவதில்லை. ஏனென்ருல் தொகுதி I, II தனிமங்கள் மாரு இணைதிறன்களை பெற்றுள்ளன. மாறும் இணைதிறன்களைக் கொண்ட தனிம வரிசை அட்டவணையின் உயர்தொகுதிகளைச் சார்ந்த தனிமங்கள் பகுப்பாய்வு தொகுதியினுள் அடங்கியிருக்கின்றன. எனவே தொகுதி III பகுப்பாய்வில் ஆக்சிஜனேற்ற-ஒடுக்க வினைகள் விரிவாகப் பயன்படுகின்றன. குறிப்பாக மாங்கனீஸ், குரோமியம், அயர்ன்

ஆகியவற்றை கண்டறியவும் பிரிக்கவும் இது முக்கியமானவை களாயுள்ளது.

ஒரு தனிமத்தின் ஆக்சிஜனேற்ற நிலை எந்த அயனியில்(அல்லது சேர்மத்தில்) மிக உயர்ந்த நிலையிலுள்ளதோ அது ஆக்சிஜனேற்றி யாக செயல்படும். இவ்வகையில் MnO_4^-, CrO_4^- (அல்லது $Cr_2O_7^{--}$) Fe^{+++} முதலியன ஆக்சிஜனேற்றிகளாகும். இந்த அயனிகள் எலக்ட்ரான்களை வாங்கிக்கொண்டு குறைந்த இணை திறனுள்ள Mn^{++}, Cr^{+++}, Fe^{++} போன்ற அயனிகளாக ஒடுக்க மடைகின்றன. மறுதலையாக பிந்தியவைகளெல்லாம் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கிகள், இவைகள் ஆக்சிஜனேற்றமடைகின்றன. அதாவது இவைகள் எலக்ட்ரான்களை தகுந்த ஆக்சிஜனேற்றிகளுக்குக் கொடுக்கின்றன. தனிமங்களின் இணைதிறன்கள் எந்த அயனி களில் அல்லது பொருள்களில் நடுத்தரமாயுள்ளனவோ அவைகள், சில வினைகளில் ஆக்சிஜனேற்றிகளாகவும் மற்றவைகளில் ஒடுக்கி களாகவும் இருக்கலாம். சான்றாக மாங்கனீஸ் (IV) சேர்மங்கள் – MnO_2 அல்லது $MnO(OH)_2$ நைட்ரைட்டுகள் அல்லது H_2O_2 ஆகியவற்றை ஏற்றம் செய்யக்கூடும். ஆனால் அதே பொருள்கள் PbO_2 போன்ற ஆக்சிஜனேற்றிகளால் ஏழிணை திறன் மாங்கனீஸ் உள்ள $HMnO_4$-ஆக ஆக்சிஜனேற்றமடைகின்றன.

5. அணைவு உண்டாதல் : தனிம வரிசை அட்டவணையில், நீள் வரிசைகளின் நடுவிலுள்ள தனிமங்களுக்கு அணைவுகளை உண் டாக்கும் நாட்டம் மிகுதியாயுள்ளது என்று பகுதி 47-இல் கூறப் பட்டுள்ளது. எனவே தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் பகுப்பாய் வில் அணைவு உண்டாக்குதல் பெரும் பங்கு வகிக்கிறது. தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் மிகையான அம்மோனியாவுடன் CO^{++}, Ni^{++}, Zn^{++} எதிர் அயனிகள் அணைவு அம்மைன்களை $[CO(NH_3)_6]^{++}$, $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ கொடுக்கும் நாட்டம் பயன்படுகிறது. இவ்வினை NH_4Cl முன்னிலையில் நடத்தப்படுகிறது. இதனால் மாங்கனீஸ் ஹைட்ராக்சைடின் கரைதிறன் பெருக்கத்திற்கு மேம்படாமலும் Mn^{++} அயனி அணைவுகளுடன் கரைசலும் உள்ளன.

இச்சூழ்நிலையில் Fe^{+++}, Al^{+++}, Cr^{+++} ஆகியவை ஹைட் ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவடைகின்றன. ஏனென்றால் இந்த pH ($\sim$ 9)–லேயே இவைகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களை மேம்பட முடிகிறது. இந்த pH NH_4OH+NH_4Cl கலவை யில் (அட்டவணை 10-ஐ பார்) தரப்படுகிறது. இச் சோதனை சூழ்நிலையில் இந்த எதிர் அயனிகள் அணைவு அம்மைன்களை

கொடுப்பதில்லை. ஆகையால் தொகுதி III-ஐ அம்மோனியா, அம்மோனியம் உப்புக்கலவையால் இரண்டு உபதொகுதிகளாகப் பிரிக்கலாம். அம்மோனியாவிற்குப் பதில் ஒரு கரிம காரத்தை, அதாவது பிரிடீனை (C_5H_5N) பயன்படுத்தலாம். இக்காரம் கரைசலிலுள்ள Mn^{++}, Zn^{++}, Ni^{++}, CO^{++} அயனிகளுடன் $[Me(C_5H_5N)_2]^{++}$ வகை அணைவைக் கொடுக்கிறது. அதே சமயத்தில் பிரிடீன் முன்னிலையில் கரைசலின் pH 6·5 உள்ளது. இந்த pH-இல் (அட்டவணை 10-ஐ பார்) Fe^{+++}, Al^{+++}, Cr^{+++} அயனிகள் ஹைட்ராக்சைடுகளாக முழுமையாக வீழ்படிவடைகின்றன.

சயனைடுகள், தயோசயனேட்டுகள், தயோசயனோமெர்க்குரேட்டுகள்* அணைவுகளாக உண்டாகும் வினைகளும் முக்கியமானவைகள். இவைகளைக் கொண்டு அயர்ன், சிங்க், கோபால்ட் ஆகியவைகளைக் கண்டறியலாம். தொகுதி III-இன் சில எதிர் அயனிகள் டைமெத்தில் கிளையாக்சைம், α-ரைட்ரசோ — β-நாப்தால் முதலிய கரிம வினைப்பொருள்களுடன் அணைவுகளைத் தருகின்றன.

முடிவாக தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் வினைகளை ஆராய்வதில் குறுக்கிடும் அயனிகளை மறைப்பதற்கு அணைவு தயாரித்தல் உதவுவதையும் நாம் சிந்திக்கலாம்.

52. தொகுதி வினைப்பொருளின் வினை

தொகுதி III எதிர் அயனிகளை (பகுதி 39 பார்) ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் அல்லது தொகுதி வினைப்பொருளான அம்மோனியம் சல்பைடால் $(NH_4)_2S$ வீழ்படிவடையச் செய்யலாம். எப்போதும் வீரியமற்ற அமிலங்களின் உப்புகள் வீழ்படிவடைவதில் கரைசலின் pH ஒரு முக்கியமான நிபந்தனையாகும். தொகுதி III எதிர் அயனிகள் எல்லாவற்றையும் போதுமான அளவு முழுமையாக ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்ய கரைசலின் pH குறைந்த பட்சம் 7·2 இருக்க வேண்டும் என்று கணக்கீடுகள் காட்டுகின்றன. தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் உப்புகளுடைய கரைசல்களின் $pH<7$ உள்ளதால் பின்வரும் வினையால் மேலும் H^+ அயனிகள் உண்டாகின்றன.

சான்றாக $Zn^{++} + H_2S \rightleftharpoons ZnS + 2H^+$

---

* சான்றாக $[CO\,Hg(CNS)_4]$, $Zn[Hg(CNS)_4]$ இவைபுள்ள அணைவு உப்புகள்.

pH-ஐ கிட்டத்தட்ட நிலையாக (7·2-க்கு குறைவாகாமல்) வைத்திருக்க ஒரு தாங்கல் கலவையை சேர்க்க வேண்டும். பகுப்பாய்வில் பொதுவாகப் பயன்படும் கலவைகளில் pH=8−9 கொண்ட அம்மோனியம் தாங்கல் கலவைதான் (NH_4OH, NH_4Cl செறிவுகளைப் பொருத்து pH அமையும்) இங்கு முழுமையாக ஏற்றது.

அம்மோனியம் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்யும்போது ஏற்ற pH-ஐ கொடுக்க வேண்டிய அவசியமில்லை என்று முதலில் எண்ணத் தோன்றும். ஏனென்றால் $(NH_4)_2S$-இன் நீராற்பகுப்பின் முதல்படி கிட்டத்தட்ட 100% முழுமையாக நடைபெறுகிறது. எனவே $(NH_4)_2S$-இன் கரைசலே pH=9·25 கொண்ட அம்மோனியம் தாங்கல் கரைசலாகும்.

$$(NH_4)_2S+H_2O=NH_4HS+NH_4OH$$

இருப்பினும் நிலைமை இப்படியில்லை. தொகுதி II எதிர் அயனிகளை (பகுதி 33) வீழ்படிவடைதலிலுள்ளதுபோல் தேவைப்படும் pH உள்ள தாங்கல் கலவையை சேர்த்தால் மட்டும் போதாது. அந்த pH கிட்டத்தட்ட நிலையாக உள்ளதா என்பதையும் கவனிக்க வேண்டும். அதாவது தாங்கல் திறன் போதுமானதாயிருக்க வேண்டும். பின்வரும் கருத்துகள் கரைசலுக்கு $(NH_4)_2S$-ஐ சேர்ப்பது மட்டும் போதாதென்று விளக்குகின்றன.

1. தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் உப்புக் கரைசல்கள் நீராற்பகுப்பின் காரணமாக அமிலத் தன்மையுடனுள்ளன; மேலும் முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் தொகுதிகள் IV, V ஆகியவற்றை ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்யுமுன்பு HCl சேர்க்கப்படுகிறது.

அத்தகைய திறன்மிகுந்த அமிலக் கரைசலுக்கு $(NH_4)_2S$-ஐ சேர்த்தால் இந்த அமிலங்களை நடுநிலைப்படுத்த மிக அதிகமான அளவு $(NH_4)_2S$ வீணாகிவிடும். நச்சுத் தன்மையுள்ள ஹைட்ரஜன் சல்பைடு வெளிப்பட்டு காற்றுடன் கலக்கும்:

$$(NH_4)_2S+2HCl=2NH_4Cl+H_2S\uparrow$$

2. மேற்காணும் சமன்பாடு $(NH_4)_2S$ நீராற்பகுப்படைவதைத் தடுக்கிறது; உண்மையில் அம்மோனியம் சல்பைடு கரைசல்கள் NH_4OH, NH_4HS ஆகியவற்றை நீராற்பகுப்பின் காரணமாக

அடைந்துள்ள கலவைகளாகும். இதை கணக்கிலெடுத்துக்கொண்டால் அயனிச் சமன்பாட்டை எழுதலாம்.

$$NH_4OH+HS^-+2H^+=H_2S\uparrow+H_2O+NH_4^+$$

அமிலங்களுடன் அம்மோனியம் சல்பைடு வினைப்படுவதால் NH_4OH கவரப்பட்டு NH_4^+ அயனிகள் உண்டாகின்றன என்று காட்டுகிறது.

தொகுதி III எதிர் அயனிகள் வீழ்படிவடைவதிலும் இதுவே நிகழ்கிறது :

$$Me^{++}+NH_4OH+HS^-=\downarrow MeS+H_2O+NH_4^+$$

ஆகையால் $(NH_4)_2S$ கரைசல் சம அளவு NH_4OH மூலக்கூறுகளையும், NH_4^+ அயனிகளையும் கொண்டிருந்தால்கூட, மேற்காணும் வினைகளின் காரணமாக செறிவுகள் சமமில்லாதாகி விடுகின்றன. செறிவு விகிதம் ஒன்றைவிட குறைவாகிவிடுகிறது, அதற்குகந்தாற்போல் பின்வரும் சமன்பாட்டின்படி (பகுதி 16) pH 9.25 க்கு குறைகிறது.

$$pH=14-4.75+\log\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

pH குறைவு கணிசமாயிருந்தால், அதாவது கரைசலின் தாங்கல் திறன் போதுமான அளவு இல்லாவிட்டால், தொகுதி III எதிர் அயனிகள் வீழ்படிவடைவது முழுமையாயிராது.

3. $(NH_4)_2S$ கரைசல்கள் பெரும்பாலும் வெளிமண்டல ஆக்சிஜனால் அம்மோனியம் சல்பைடு ஆக்சிஜனேற்ற மடைவதால் கிடைக்கும் $(NH_4)_2S_2$ - போன்ற பாலி சல்பைடுகளைக் கொண்டுள்ளன. அமிலங்கள் பாலிசல்பைடுடன் வினைப்படுவதால் சல்பர் வெளிப்படுகிறது.

$$(NH_4)_2S_2+2HCl=2NH_4Cl+H_2S\uparrow+\downarrow S$$

சல்பருடன் வீழ்படிவடைந்த சல்பைடுகள் சேர்ந்திருப்பது வேண்டத்தகாதது.

அம்மோனியம் சல்பைடு தேவைப்படும் pH-ஐ கொண்டிருந்த போதிலும் அதை அமிலக் கரைசல்களுக்கு நேரடியாகச் சேர்க்கக்

கூடாது என்பது இவைகளிலிருந்து தெரிகிறது. முதலில் அமிலத்தை அம்மோனியாவால் நடுநிலைப் படுத்த வேண்டும். அம்மோனியாவை சேர்க்கும்போது Mg^{++} வீழ்படிவடையுமா தலால் pH 9.3-க்கு அதிகமாகாதிருக்கும் பொருட்டு போதுமான அளவு NH_4Cl-ஐ சேர்க்கவேண்டும். அதாவது $(NH_4)_2S$-ஐ சேர்க்கு முன்பு ஒரு அம்மோனியம் தாங்கல் கலவையை சேர்க்க வேண்டும். இதனுல் கரைசலின் தாங்கல் திறன் தொகுதி III எதிர் அயனிகள் வீழ்படிவடையும்போது NH_4^+ அயனிகள் தோன்றுதல், NH_4OH இழக்கப்படுதல் ஆகியவற்ருல் pH கணிச மான அளவு மாறுவதை தடுக்கும் அளவுக்கு உயர்கிறது.

NH_4Cl-ஐ சேர்ப்பதால் பயனுண்டு. ஏனென்ருல் கூழ்ம சல்பைடுகள் தோய்வதை ஆதரிக்கும் தோய்க்கும் மின்பகுளியாக இது உள்ளது; பல சல்பைடுகள் குறிப்பாக NiS, கூழ்மக் கரைசல்களைக் கொடுக்கும் நாட்டத்தை அதிகமாகக் கொண்டுள் ளன. வீழ்படிவடைதலின்போது கரைசலை சூடுபடுத்திஞல் தோய் தல் தூண்டப்படுகிறது.

இச்சூழ்நிலையில் (பகுதி 39) தொகுதி III-இன் எல்லா எதிர் அயனிகளும் Al^{+++}, Cr^{+++} தவிர முழுமையாக சல்பைடுகளாக வீழ்படிவடைகின்றன. Al^{+++}, Cr^{+++} அயனிகள் ஹைட்ராக்சைடு களாக $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ வீழ்படிவடைகின்றன. இவைகள் சல்பைடுகளைவிட குறைவாகக் கரைபவை. ஆகையால் ஹைட் ராக்சைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள் முதலில் எட்டப்படுவ தால் சல்பைடுகள் வீழ்படிவடைவதில்லை.

தொகுதி III எதிர் அயனிகள் இலேசான கரைசல்களிலிருந்து $pH = 9$ உள்ளபோது வீழ்படிவடைகின்றன என்று முன்பு கூறப்பட் டுள்ளது பின்வரும் காரணங்களால் கரைசல் திறன் மிகுந்த காரக் கரைசலாக இருக்கக்கூடாது என்பது குறிப்பிடத் தக்கது: (அ) திறன் மிகுந்த காரக் கரைசலில் தொகுதி III எதிர் அயனிகளுடன் Mg^{++}-ம் முழுமையாக வீழ்படிவடைகிறது. (ஆ) அலுமினியம், குரோமியம் (III) ஆகியவற்றின் ஈரியல்பு ஹைட்ராக்சைடுகள் திறன் மிகுந்த காரக் கரைசல்களில் கரைந்து AlO_2^-, CrO_2^- அயனிகளைக் கொடுக்கின்றன. இவைகள் தொகுதிகள் II, I எதிர் அயனிகளுடன் கரைசலில் உள்ளன.

ஆகையால் தொகுதி III NH_4OH, NH_4Cl முன்னிலையில் $pH \approx 9$ உள்ளபோது தொகுதி வினைப்பொருள் $(NH_4)_2S$-ஆல் வீழ்படிவடையச் செய்யப்படுகிறது. தொகுதி III-இன் எல்லா

எதிர் அயனிகளும் (அலுமினியம் குரோமியம் தவிர) வீழ்படிவடைகின்றன. அலுமினியம், குரோமியம் ஆகியவை ஹைட்ராக்சைடுகளாக $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ வீழ்படிவடைகின்றன. தொகுதி II, I எதிர் அயனிகள், மிகையான $(NH_4)_2S$, மற்ற அம்மோனியம் சேர்மங்கள் கரைசலில் இருக்கின்றன.

$(NH_4)_2S$ கரைசல்கள் பெரும்பாலும் வெளிமண்டல ஆக்சிஜனால் S^{--} அயனிகள் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து கொடுக்கும் SO_4^{--} அயனிகளை கொண்டுள்ளன. மேலும் அமிலங்களை நடுநிலைப்படுத்த பயன்பட்ட $(NH_4)_2S$, அம்மோனியா ஆகியவைகளில் CO_3^{--} அயனிகள் இருக்கலாம் (காற்றிலிருந்து CO_2-ஐ உறிஞ்சுவதால்). இந்த இரண்டு நேர் அயனிகளும் தொகுதி II எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்யும். மேலும் பிந்தியவைகளும், தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் மூவிணைதிறன் ஹைட்ராக்சைடுகளும் சகவீழ்படிவடைதலை சிந்தனையில் கொள்ளவேண்டும். எனவே தொகுதி III, II ஆகியவற்றை பிரிக்கையில் தொகுதி III-டன் தொகுதி II அயனிகள் அரைகுறையாக வீழ்படிவடைவதால் கணிசமான அளவு தொகுதி II அயனிகள் வீணாகின்றன. சூழ்நிலை ஏற்றதாக அமையாதபோது தொகுதி II எதிர் அயனிகளை முழுமையாகக் கூட இழக்க நேரிடும். அத்தகைய தறுவாய்களில் பயன்படுத்தும் செய்முறை தொகுதி II பகுப்பாய்வு விரிவுரையில் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது.

தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் சல்பைடுகள் அமிலங்களுடன் வினைப்படுவதை விளக்கமாக ஆராயலாம். அவைகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள் மிக அதிகமாக இருப்பதால் எளிதில் அமிலங்களில் கரைகின்றன (ஒத்த கரைதிறன் பெருக்கங்களைக் கொண்ட தொகுதி IV சல்பைடுகளுக்கு மாறாக). இதில் விதிவிலக்குகள் நீர்த்த HCl அல்லது H_2SO_4-இல் கரையாத (குளிர்ந்த நிலையில்) நிக்கல் சல்பைடு, கோபால்ட் சல்பைடுகள் ஆகும். இப்படியிருந்தும் CO^{++}, Ni^{++} அயனிகள் அமிலக்கரைசலில் H_2S-ஆல் வீழ்படிவடைவதில்லை (சான்றாக $pH < 2$). இந்த வெளிப்படையான பொருத்தமில்லாமைக்குக் காரணம் கரைதிறனில் வேறுபட்டுள்ள பல புற வேற்றுருபுகளில் NiS, COS இருப்பதுதான். வீழ்படிவடைதலால் முதலில் தோன்றும் சேர்மங்கள் குறைவாகக் கரையும் NiS_α, COS_α ஆகும். இவைகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள் முறையே 3×10^{-21}, 7×10^{-23}. இவைகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களுக்கு ஒப்ப இந்த உருவங்களில் உள்ள சல்பைடுகள் அமிலங்களில் எளிதில் கரைகின்றன. அமிலக் கரைசலில் H_2S-ஆல் வீழ்படிவடைவதில்லை. இருப்பினும் கரைசலுடன் வைத்திருந்தால்

இவைகள் சீராக வேறு உருவங்களாக மாறுகின்றன. NiSr ($SP=2\times10^{-28}$) CoSβ ($SP=2\times10^{-27}$) இனி இவைகள் HCl-இல் கரைவதில்லை (அட்டவணை 13 பார்). தொகுதி III-இன் மற்ற எதிர் அயனிகளிலிருந்து Ni^{++}, CO^{++} ஆகியவற்றை பிரிக்க இக்கருத்து சிலவேளைகளில் பயன்படுகிறது.

இப்போது தொகுதி வினைப்பொருள் தொகுதி III-இன் எதிர் அயனிகளுடன் தனிப்பட்டு வினைப்படுவதை ஆராய்வோம்.

1. இரும்பு II, இரும்பு III, மாங்கனீஸ், சிங்க், கோபால்ட், நிக்கல் உப்புகளின் கரைசல்களுடன் அம்மோனியம் சல்பைடைச் சேர்த்தால் அவைகளின் சல்பைடுகள் வீழ்படிவடைகின்றன. சான்ருக:

$$Fe^{++}+S^{--} = \downarrow FeS$$

$$2\,Fe^{+++}+3S^{--} = \downarrow Fe_2S_3$$

$$Mn^{++}+S^{--} = \downarrow MnS$$ முதலியன.

வீழ்படிவுகளின் நிறங்கள் பகுப்பாய்வில் முக்கியமான ஒன்ருக இருப்பதால் அவைகளை மனதில் கொள்வது அவசியம். FeS, Fe_2S_3, COS, NiS வீழ்படிவுகள் கருமையானவை, MnS* சதை நிறம், ZnS வெண்மையானது. NiS, COS தவிர மற்ற தொகுதி III சல்பைடுகள் நீர்த்த HCl, H_2SO_4-இல் H_2S வெளிப்படுவதுடன் கரைகின்றன.

சான்ருக: $FeS+2H^+ = Fe^{++}+H_2S\uparrow$

$$MnS+2H^+ = Mn^{++}+H_2S\uparrow$$ முதலியன.

Fe_2S_3 கரையும்போது தோன்றும் H_2S Fe^{+++} அயனியை Fe^{++}-ஆக ஒடுக்குகிறது, சல்பர் வெண்ணிற கலங்கலாக வீழ்படிவடைகிறது.

$$Fe_2S_3+6H^+ = 2\,Fe^{+++}+3H_2S\uparrow$$

$$2Fe^{+++}+H_2S = 2\,Fe^{++}+2H^{+}+\downarrow S$$

இரு பக்கங்களிலுமுள்ள ஒத்தவைகளை நீக்கி இந்த இரண்டு சமன்பாடுகளையும் கூட்டினல் இவ்வினைக்கான மொத்த சமன்பாட்டைப் பெறலாம்.

$$Fe_2S_3 + 4H^+ = 2\,Fe^{++} + \downarrow S + 2H_2S$$

COS, NiS ஆகியவைகள் நீர்த்த HCl, H_2SO_4-இல் கரைவதில்லை. ஏனென்றால் அவைகள் சீராகக் குறைந்த கரைதிறனுள்ள உருவங்களாக மாறுகின்றன. இருப்பினும் நிக்கல், கோபால்ட் சல்பைடுகளை நீருடன் நெடுநேரம் வைத்திருந்தால்தான் இம் மாற்றம் முழுமையடையும்; வீழ்படிவடைந்தவுடன் இவைகள் அமிலங்களில் கணிசமான அளவு கரைகின்றன.

NiS-ம் COS-ம் முழுமையாகக் கரைக்க அமிலத்துடனும் ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு போன்ற ஆக்சிஜனேற்றியுடனும் ஒரே சமயத்தில் வினைப்படுத்தவேண்டும். சூடுபடுத்தும்போது வினை நிகழ்கிறது.

$$COS + 2H^+ + H_2O_2 = CO^{++} + 2H_2O + \downarrow S$$

6N நைட்ரிக் அமிலத்துடன் (ஒ. அ 1.2) இதையொத்த வினை நிகழ்கிறது. இவ்வினையின் வேகம் KNO_3 அல்லது $NaNO_2$-இன் சில படிகங்களால் தூண்டப்படுகிறது. சமன்பாடு.

$$3\,COS + 8HNO_3 = 3CO(NO_3)_2 + \downarrow 3S + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$3\,COS + 8H^+ + 2NO_3^- = 3CO^{++} + \downarrow 3S + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

COS-ம் NiS-ம் இராஜத் திராவகத்திலும் (1 கன அளவு அடர் HNO_3-ம் 3 கன அளவு அடர் HCl-ம் கொண்ட கலவை) கரைகின்றன. நைட்ரிக் அமிலமும் இராஜத் திராவகமும் தொகுதி III-இன் மற்ற சல்பைடுகளையும் (ஹைட்ராக்சைடுகளும்) கரைக்கின்றன.

2. இப்போது அலுமினியம், குரோமியம் உப்புகளில் கரைசல்களுக்கு $(NH_4)_2S$-ஐ சேர். சல்பைடுகளுக்குப் பதில் Al_2S_3, Cr_2S_3 ஹைட்ராக்சைடுகள் $Al(OH)_3$ (வெள்ளை) $Cr(OH)_3$ (சாம்பல்-ஊதா) வீழ்படிவடைகின்றன. முன்பு கூறியதுபோல் இவைகளுக்குக் காரணம் நீராற்பகுப்பு. இதன் காரணமாக $(NH_4)_2S$ கரைசல்களின் OH^- அயனி செறிவு Al_2S_3, Cr_2S_3 ஆகியவைகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களை எட்டுமுன்பு $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$-இன் கரைதிறன் பெருக்கங்களை மிஞ்சும் அளவிற்குப் போதுமானதாயுள்ளது. Cr^{+++} வினைப்படுவதை பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.

* சில சூழ்நிலைகளில் MnS பச்சை நிறமாகவும் வீழ்படிவடையலாம்.

$$6\,(NH_4)_2S + 6\,H_2O = 6\,NH_4HS + 6\,NH_4OH$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6\,NH_4OH = 2\,Cr(OH)_3 + 3\,(NH_4)_2SO_4$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6(NH_4)_2S + 6\,H_2O = \downarrow 2\,Cr(OH)_3 + 6\,NH_4HS + 3(NH_4)_2SO_4$$

இதன் அயனிச் சமன்பாடு

$$2\,Cr^{+++} + 6S^{--} + 6H_2O = \downarrow 2\,Cr(OH)_3 + 6\,HS^-$$

இவ்வினையில் தோன்றிய சில HS^- அயனிகள் நீராற்பகுப்பினால் H_2S-ஆக மாறுவதால் பின்வரும் வினை அரைகுறையாக நடைபெறுகிறது.

$$2\,Cr^{+++} + 3\,S^{--} + 6\,H_2O = \downarrow 2\,Cr(OH)_3 + \uparrow 3\,H_2S$$

Al^{+++}-க்கும் இதையொத்த சமன்பாட்டை எழுது.

தொகுதி III-இன் மற்ற எதிர் அயனிகளின் சல்பைடுகள் அவைகளின் இணையாக ஹைட்ராக்சைடுகளைவிட குறைவாக கரைபவை. இதன் காரணமாக ஹைட்ராக்சைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களை எட்டுமுன்பு சல்பைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களைவிட மேம்பட முடிகிறது. எனவே $(NH_4)_2S$-ஆல் ஹைட்ராக்சைடுகள் வீழ்படிவடையாமல் சல்பைடுகள் வீழ்படிவடைகின்றன.

$Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ வீழ்படிவுகள் நீர்த்த அமிலங்களில் கரைகின்றன. முடிவில் தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் உப்புகளுடைய கரைசல்கள் ஹைட்ரஜன் சல்பைடுடன் வினைப்படுவதை ஆராயலாம். H_2S-இன் நீர்க்கரைசலை $MnSO_4$ அல்லது $FeSO_4$ கரைசலுடன் சேர். MnS அல்லது FeS வீழ்படிவடையுமா? விளக்கு (பகுதி 39 பார்)

53. Al^{+++} எதிர் அயனியின் வினைகள்

நீர்க்கரைசல்களில் Al^{+++} அயனி நிறமற்றதாயுள்ளது. இதன் வினைகளை ஆராய படிகாரம் $K\,Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ அல்லது $AlCl_3$ கரைசலை எடுத்துக்கொள்.

1. எரிகாரங்களின், KOH அல்லது NaOH கரைசலை சொட்டு சொட்டாக அலுமினியம் உப்புகளின் கரைசல்களுடன் சேர்த்தால் $Al(OH)_3$ வெண்ணிற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.

$$Al^{+++} + 3\ OH^- = \downarrow Al(OH)_3$$

இவ்வீழ்படிவு ஈரியல்புடையது, அமிலங்களிலும் காரங்களிலும் கரைகிறது.

$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{+++} + 3H_2O$$

$$Al(OH)_3 + OH^- = AlO_2^- + 2H_2O$$

$$(H_3AlO_3)$$

எரிசோடாவுடன் நிகழும் வினைக்கான மூலக்கூறு சமன்பாடு எழுதலாம்.

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na\ AlO_2 + 2\ H_2O$$

$$(H_3AlO_3)$$

$Al(OH)_3$-டன் காரங்கள் வினைப்படுவதால் உண்டாகும் சேர்மங்கள் அலுமினேட்டுகள் எனப்படும்.

$Al(OH)_3$ வீழ்படிவடைதல் $pH \approx 5$ உள்ளபோது முழுமை அடைகிறது (பகுதி 45 பார்); மேலும் காரத்தை சேர்த்தால் $pH > 10$ ஆகும்போது $Al(OH)_3$ கரைந்து AlO_2^- அயனிகள் உண்டாகின்றன. எனவே $Al(OH)_3$ வீழ்படிவையும் பின்னர் Al^{+++} எதிர் அயனிகளையும் அலுமினேட் கரைசலிலிருந்து அடைய கரைசலுடன் அமிலத்தை சேர்த்து pH-ஐ குறைக்க வேண்டும். இதை நிரூபிக்க மேற்காணும் சோதனைகளில் கிடைக்கும் அலுமினேட் கரைசலுக்கு நீர்த்த HCl-ஐ சொட்டு சொட்டாக சேர்க்க வேண்டும். முதலில் $Al(OH)_3$ வீழ்படிவு தோன்றுகிறது. மேலும் அமிலத்தை சேர்த்தால் (அதாவது pH-ஐ குறைத்தால்) மீண்டும் வீழ்படிவு கரைகிறது. இவ்வினைகளுக்கான சமன்பாடுகள்

$$AlO_2^- + H^+ + H_2O = Al(OH)_3$$

$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{+++} + 3H_2O$$

AlO_2^- நேர் அயனிகள் Al^{+++} எதிர் அயனிகளாக மாறும் வினைக்கான மொத்த சமன்பாட்டைப் பெற இச்சமன்பாடுகள் இரண்டையும் கூட்ட வேண்டும்.

$$AlO_2^- + 4H^+ = Al^{+++} + 2H_2O$$

$Al(OH)_3$ தோன்றும் படியில் வினையை நிறுத்த $pH = 5$க்கு குறையாமலிருக்கும் வகையில் நாம் தகுந்த வினைப் பொருளைப் பயன்படுத்த வேண்டும். இதற்குத் தகுந்த வினைப்பொருள் NH_4Cl. NH_4^+ அயனிகள் OH^- அயனிகளுடன் சேர்வதால் pH குறைகிறது. இருப்பினும் மிகையான NH_4Cl-டன் NH_4OH-ம் சேர்ந்து $pH \approx 9$ உள்ள (இரண்டின் செறிவுகளும் சமமாயிருந்தால்) அம்மோனியம் தாங்கல் கலவையை கொடுக்கிறது. ஆகையால் இத்தறுவாயில் வீழ்படிவு கரையாமல் $Al(OH)_3$ தோன்றும் படியில் வினை நின்று விடுகிறது. சமன்பாடு

$$AlO_2^- + 2H_2O + NH_4^+ = \downarrow Al(OH)_3 + NH_4OH$$

முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் Al^{+++}-ஐ கண்டறிய இவ் வினை மிகுதியாக பயன்படுகிறது. சோதனை மூலம் இதை ஆராய்க. அலுமினேட் கரைசலுக்கு (மேற்கண்ட மாதிரி தயாரிக்கப்பட்டதற்கு) NH_4Cl-இன் பூரிதக் கரைசலை (அல்லது சிறிதளவு திண்ம உப்பை) சேர்த்து சில நிமிடங்கள் சூடுசெய். $Al(OH)_3$ வெண்ணிற கொழ கொழப்பான செதில்களாக வீழ்படிவடைகிறது, இவைகள் மேலே மிதக்கின்றன.

அம்மோனியாவெல்லாம் நீங்கும் வரை கரைசலை நெடுநேரம் சூடு செய்தால்தான் (கொதிக்கும்வரை) இச் சோதனை நம்பத் தக்கதாக இருக்கும். காரக் கரைசலுடன் NH_4Cl வினைப்படுவதால் தோன்றும் NH_3 போதுமான அளவு மிகையாக இருந்து கரைசலின் pH-ஐ 10-க்கு உயர்த்தினல் $Al(OH)_3$ வீழ்படிவடையாது. ஆகையால் கரைசல் அமிலத்தன்மை அடையும்வரை HCl-ஐ சேர்த்து AlO_2^- அயனிகளை Al^{+++} எதிர் அயனிகளாக மாற்றி, பின்னர் NH_4OH-ஐ சேர்த்து $Al(OH)_3$-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்வதுதான் நம்பத்தகுந்த செய்முறையாகும் (கீழே 2-ஐ பார்).

2. அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு, NH_4OH, Al^{+++}-ஐ $Al(OH)_3$-ஆக வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. இது மிகுதியான* வினைப்பொருளில் அரைகுறையாக கரைகிறது (அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடின் ஈரியல்பு பண்புகளின் காரணமாக). $Al(OH)_3$-இன் கரைதிறன் பெருக்கம் மிகக் குறைவாக இருப்பதாலும்

* அடர் NH_4OH மிகவும் மிகையாக இருந்தால்தான் இது முழுவதும் கரைகிறது.

Al^{+++} அம்மோனியாவுடன் அணைவுகளை கொடுக்காதிருப்ப தாலும் $Al(OH)_3$ அம்மோனியம் உப்புகளில் கரைவதில்லை. எனவே அம்மோனியாவும் அம்மோனியம் உப்பும் கொண்ட கலவையால் Al^{+++} வீழ்படிவடையச் செய்யப்படுகிறது.

$Al(OH)_3$ வீழ்படிவடைதல் $pH=5$ உள்ளபோதே முழுமை யடைகிறது. ஆனால் NH_4OH+NH_4Cl கலவைகளின் கூறுகளின் செறிவுகளைப் பொருத்து pH 8-லிருந்து 10 வரை உள்ளது.

3. Na_2CO_3, Na_2SO_3, KNO_2 முதலிய வீரியமற்ற அமிலங் களின் உப்புகள் Al^{+++}-ஐ $Al(OH)_3$-ஆக வீழ்படிவடையச் செய் கின்றன. ஏனென்றால் இவ்வுப்புகளின் கரைசல்கள் நீராற்பகுப் பின் காரணமாக போதுமான செறிவில் OH^- அயனிகளை கொண் டுள்ளன. உதாரணமாக:

$$3Na_2CO_3+2AlCl_3+3H_2O = \downarrow 2Al(OH)_3+6NaCl+3CO_2\uparrow$$

அல்லது

$$3CO_3^{--}+2Al^{+++}+3H_2O = \downarrow 2Al(OH)_3+3CO_2\uparrow$$

தொகுதி வினைப் பொருளும் Al^{+++} அயனியுடன் இதே மாதிரி வினைப்படுகிறது என்பதை நினைவு கூறவேண்டும்.

4. சோடியம் அசிட்டேட் CH_3COONa அலுமினியம் உப்பு களின் கரைசல்களுடன் வெண்ணிற, உரோமங்கள் போன்ற வீழ்படிவாக கார உப்புகளை கொடுக்கிறது:

$$Al_2(SO_4)_3+6CH_3COONa=2(CH_3COO)_3Al+3Na_2SO_4$$

$$2(CH_3COO)_3Al+4H_2O = \downarrow 2CH_3COO(OH)_2Al+4CH_3COOH$$

அயனிச் சமன்பாடு

$$Al^{+++}+3CH_3COO^-+2H_2O \rightleftharpoons \downarrow CH_3COO(OH)_2Al+2CH_3COOH$$

இக்கரைசலை நீருடன் நன்கு விளாவி, கொதிக்க வைத்தால் நீராற்பகுப்பு அதிகரிக்கிறது.

5. டை சோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட் Na_2HPO_4, Al^{+++}-ஐ $AlPO_4$-ஆக வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. இது திறன்

மிகுந்த அமிலங்களில் கரைகிறது. ஆனால் அசிட்டிக் அமிலத்தில் கிட்டத்தட்ட கரைவதில்லை. இதற்கான சமன்பாடு

$$AlCl_3+Na_2HPO_4 \rightleftharpoons \downarrow AlPO_4+2NaCl+HCl$$

மிகையான Na_2HPO_4-டன் வினையினால் தோன்றும் HCl வினைப்படுகிறது.

$$HCl+Na_2HPO_4=NaCl+NaH_2PO_4$$

எனவே pH-ஐ 7-இல் வைத்திருக்கக்கூடிய பாஸ்பேட் தாங்கல் கலவை ($NaH_2PO_4+Na_2HPO_4$) கரைசலில் தோன்றுகிறது; $AlPO_4$ முழுமையாக வீழ்படிவடைய இது போதுமானது. மேற் காணும் சமன்பாடுகளை கூட்டினால் இவ்வினைக்கான மொத்த சமன் பாட்டை பெறலாம்.

$$AlCl_3+2Na_2HPO_4= \downarrow AlPO_4+NaH_2PO_4+3NaCl$$

அல்லது

$$Al^{+++}+2HPO_4^{--}= \downarrow AlPO_4+H_2PO_4^{-}$$

Na_2HPO_4 அலுமினியம் அயனியை பாஸ்பேட்டாகத்தான் $AlPO_4$ வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. அமில பாஸ்பேட்டாக $Al_2(HPO_4)_3$ அல்ல என்பது கவனிக்கத்தக்கது. இதற்குக் காரணம் இங்கு பயன்படும் வினைப்பொருள் Na_2HPO_4 (HPO_4^{--} அயனிகள் நிறைய உள்ளன) சில PO_4^{---} அயனிகளை கொண்டிருப்பது தானாகும். இவைகள் HPO_4^{--} அயனிகளிலிருந்து உண்டா கின்றன.

$$HPO_4^{--} \rightleftharpoons H^{+}+PO_4^{---} (K_3=2{\cdot}2\times10^{-13})$$

PO_4^{---} அயனி செறிவு மிகக் குறைவாக இருந்த போதிலும் $AlPO_4$-இன் கரைதிறன் பெருக்கம் முதலில் எட்டப்படுகிறது. ஏனென்றால் இவ்வுப்பின் கரைதிறன் மிகக் குறைவாயுள்ளது. எனவே $AlPO_4$ வீழ்படிவடைதல் தொடங்கியதும் நீக்கப்படும் PO_4^{---}அயனிகளை பதிலீடு செய்ய HPO_4^{--} அயனிகள் மேலும் பிரிகை அடைகின்றன. இதனால் கிட்டத்தட்ட எல்லா Al^{+++} அயனிகளும் $AlPO_4$-ஆக வீழ்படிவடைகின்றன.

Al^{+++}.க்கு மாறாக தொகுதி II எதிர் அயனிகள் அதே வினைப் பொருளால் அமில பாஸ்பேட்டுகளாக வீழ்படிவடைகின்றன. $BaHPO_4$, $CaHPO_4$ முதலியன. இவ்வுப்புகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள் முதலில் எட்டப்படுவதுதான் இதற்குக் காரணம். இருப்பினும் $Ba_3(PO_4)_2$ போன்ற நடுநிலை உப்புகள் வினையை காரத்தின் முன்னிலையில் நிகழ்த்தும்போது உண்டாகின்றன. காரத்தின் OH^- அயனிகள் HPO_4^{--} அயனிகளுடன் வினைப்படுகின்றன:

$$HPO_4^{--}+OH^-=PO_4^{---}+H_2O$$

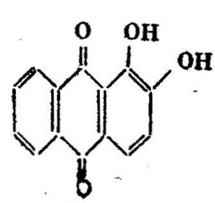
இதனால் PO_4^{---} செறிவு உயர்கிறது, HPO_4^{--} செறிவு குறைகிறது. இதனால் $Ba_3(PO_4)_2$ போன்ற நடுநிலை பாஸ்பேட்டுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள் முதலில் எட்டப்படுகின்றன.

மேற்கண்டவைகளெல்லாம் பின்ன வீழ்படிவடைதல் கருத்தை மீண்டும் விளக்குகின்றன (பகுதி 27): சுமாரான கரைதிறனுள்ள வேறுபட்ட பல சேர்மங்கள் ஒரு வினையில் தோன்றினால், எதனுடைய கரைதிறன் பெருக்கம் முதலில் எட்டப்படுகிறதோ அதுதான் உண்மையில் வீழ்படிவடையும். வீரியமற்ற அமிலங்களின் உப்புகள் Al^{+++} அயனியுடன், $K_2Cr_2O_7$ கரைசல் Ba^{++}-டன் வினைப்படுவதற்கும் இக் கருத்து பொருந்தும்.

6. அலிசரின்* அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் ஆழ்ந்த சிவப்பு நிற கரையாத அலுமினிய வண்ணம் (aluminium lake)

---

* அலிசரினுடைய வாய்பாடு (1·2—டைஹைட்ராக்சி ஆன்திரகுயினோன்)



அலிசரின், அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினைப்படும்போது உண்டாகும் வண்ணத்தின் இயைபு நிலையானதல்ல. இது அலிசரினும் அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடும் உண்டாக்கும் பரப்புக் கவர்ச்சி சேர்மமாக இருக்கலாம்.

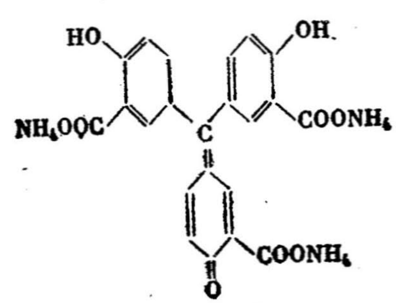
எனப்படும் சேர்மத்தை கொடுக்கிறது. இது வடிதாள் துண்டின் மீது செய்வதற்கேற்ற பொட்டுச் சோதனையாகும். Al^{+++}-க்கு சோதிக்க வேண்டிய கரைசலின் (சான்றாக $AlCl_3$) ஒரு சொட்டை காகிதத்துண்டின்மீது வைத்து செறிவு மிகுந்த அம்மோனியா உள்ள திறந்து வைக்கப்பட்டுள்ள குடுவைமீது 1—2 நிமிடங்கள் பிடித்திரு. இதனால் Al^{+++}, $Al(OH)_3$-ஆக வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. அடுத்து ஈரமான இப்பொட்டுடன் ஒரு சொட்டு அலிசரினுடைய ஆல்கஹால் கரைசலை சேர்த்து மீண்டும் அம்மோனியா ஆவி படும்படி வை. அலிசரின் அம்மோனியாவுடன் செவ்வூதா நிற சேர்மத்தை கொடுக்கிறது. Al^{+++} கொடுக்கும் சிவப்பு நிறத்தை மறைக்கும் இந்நிறத்தை நீக்க தாளை எரிகருவி (burner) சுடர்மீது அல்லது மின்சார வெப்ப தட்டின்மீது காட்டி உலர்த்த வேண்டும். இவ்விதம் அம்மோனியா ஆவியாகிறது. ஊதா நிறம் வெளிர் மஞ்சள் பின்னணியாக மாறுகிறது. அதில் அலுமினிய வண்ணம் கொடுக்கும் ரோஜா சிவப்பு பொட்டு தெளிவாகத் தெரிகிறது.

Fe^{+++} மற்றும் சில அயனிகள் குறிக்கிடுகின்றன. அவைகளின் முன்னிலையில் Al^{+++} இருப்பதை கண்டறிவது பின்னர் விளக்கப் பட்டுள்ளது (பகுதி 116).

7. அலுமினன்* (aluminon) $Al(OH)_3$-டன் சிவப்பு வண்ணத்தை கொடுக்கிறது. இச்சோதனையை செய்ய CH_3COOH-ஆல் இலேசாக அமிலத் தன்மை செய்யப்பட்ட 1 - 2 மி. லி. அலுமினியம் உப்புக் கரைசலுடன் சிறிதளவு 0·1% அலுமினன் நீர்க் கரைசலைச் சேர்த்து இலேசாகச் சூடு செய்; பின்னர் NH_4OH-ம் (கரைசலிலிருந்து அம்மோனியா நெடி வரும் வரை) $(NH_4)_2CO_3$-ம்

---

* அலுமினனுடைய வாய்பாடு (அவ்ரின் டிரைகார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் அம்மோனியம் உப்பு)



சேர். அலுமினிய வண்ணத்தின் சிவப்பு செதில்கள் Al^{+++} இருப்பதைக் குறிக்கின்றன.

இச் சோதனை மிகவும் நுட்பத்தன்மை வாய்ந்ததாகும். இருப்பினும் Fe^{+++}, Cr^{+++}, Ca^{++} அயனிகளும் அலுமினுனுடன் சிவப்பு வண்ணத்தைக் கொடுக்கின்றன என்பதை நினைவுகூற வேண்டும். Al^{+++} கொடுக்கும் வண்ணத்திற்கு மாருக Cr^{+++} கொடுக்கும் வண்ணம் NH_4OH-லும் Ca^{++}-இன் வண்ணம் $(NH_4)_2CO_3$-லும் சிதைகின்றன. Fe^{++} அயனியை சோதனைக்கு முன்பு முழுவதும் நீக்கிவிட வேண்டும் (மிகுதியான காரத்தினுல்; AlO_2^--ஐ கொண்ட கரைசலை பின்னர் CH_3COOH-ஆல் அமிலத் தன்மையாக்க வேண்டும்).

8. மோரின் (Morin*) அலுமினியம் உப்புக் கரைசல்களுடன் நேர்த்தியான பச்சைநிற உறிஞ்சி ஒளி வீசலை (fluorescence) கொடுக்கிறது.

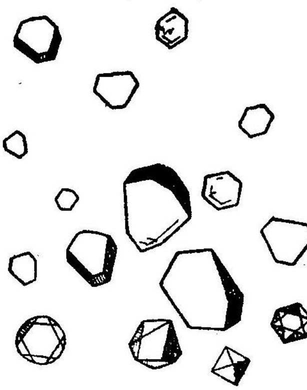
இச் சோதனையை செய்ய அலுமினியம் உப்புக் கரைசலின் சில சொட்டுகளுடன் CH_3COOH-ம் 5 மி. லி. நீரும் சேர்த்து 2–3 சொட்டுகள் மோரின் கரைசலைச் சேர். உறிஞ்சி ஒளி வீசல் சிறப்பாயில்லாவிட்டால் இலேசாக சூடு செய்து குளிர்ந்த நீரில் அமிழ்த்தி குளிர்விக்க வேண்டும். இச் சோதனை மிகவும் நுட்பமானது. ஆனுல் மின் விளக்கு ஒளியில் இந்த உறிஞ்சி ஒளிவீசலை காண்பது கஷ்டம்.

9. நுண்படிக ஆய்வுச் சோதனை : ஒரு சொட்டு அலுமினியம் உப்பு கரைசலுக்கு $KHSO_4$-இன் ஒரு சிறு படிகத்தை சேர்த்து சீராக சூடு செய்து பெரும்பான்மையான திரவத்தை ஆவியாக்கி நீக்கு. படிகாரத்தின் $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ படிகங்களை நுண்நோக்கியால் ஆராய்க. அவற்றின் உருவம் படத்தில் (29) காட்டியபடி உள்ளன. செறிவு அதிகமாயிருந்தால் இதற்குப்பதில் மரம் போன்ற வரைத் தடங் கொண்டவைகள் (dentrites, tree-like forms) தோன்றுகின்றன. திரவம் முழுவதும் ஆவியாகிவிட்டால் படிகாரப் படிகங்களின்மீது மற்ற பொருள்களின் படிகங்கள் படிந்து பிரித்தறிய முடியாமற் போகும்போது ஒரு சிறு சொட்டு

* மோரின் என்பது மஞ்சள் மரத்தில் (yellow wood-Morus tinctura) காணப்படும் ஒரு நிறப்பொருள். இதன் இயைபை $C_{15}H_{10}O_7 \cdot 2H_2O$ என்ற வாய்பாட்டால் குறிப்பிடலாம், அலுமினியத்துடன் இது கொடுக்கும் சேர்மம் $Al(C_{15}H_9O_7)_3$

நீரை பொருளின் விளிம்புமீது வைத்து அல்லது உலர்ந்த திண்மத்தை வாயினல் ஊதி ஈரமாக்கு. மற்ற பொருள்கள் கரைகின்றன. படிகாரத்தின் படிகங்கள் தெளிவாகத் தெரிகின்றன.

தொகுதி III-இன் மற்ற எதிர் அயனிகளும் உள்ள கரைசலைக் கொண்டு Al^{+++}-ஐ கண்டறிய இச் சோதனையை பயன்படுத்த வேண்டியிருந்தால் சிறிதளவு கரைசலை மிகையான எரிகாரத்துடன் கொதிக்க வைக்க வேண்டும். இது Al^{+++}-ஐ அலுமினேட்டாக கரைக்கிறது. கரைசலை HCl-டன் இலேசாக அமிலத்தன்மை அடையச் செய்து பின்னர் இச் சோதனையால் Al^{+++}-ஐ கண்டறியலாம். கண்டறிய குறைந்த பட்ச அளவு 0·35μg Al^{+++}. K HSO_4-க்குப் பதில் சீசியம் சல்பேட்டை பயன்படுத்தினல் இச் சோதனையின் நுட்பத்தன்மை இன்னும் அதிகமாயுள்ளது (0·08 μg Al^{+++})



படம் 29. கடிகாரப் படிகங்கள்

10. உலர் வழி சோதனை : திண்ம அலுமினியம் சேர்மங்களை மிக நீர்த்த $CO(NO_3)_2$ கரைசலுடன் சேர்த்து நீற்றுதலுக்கு உட்படுத்தினல் கோபால்ட் அலுமினேட் $CO(AlO_2)_2$ நீல நிறச் சேர்மமாகக் கிடைக்கிறது:

$$2Al_2(SO_4)_3+2CO(NO_3)_2=2CO(AlO_2)_2+6SO_3\uparrow+4NO_2\uparrow+O_2\uparrow$$

கோபால்ட் அலுமினேட் சில வேளைகளில் தெனர்டு நீலம் (Thenard's blue) என்றழைக்கப்படுகிறது.

54. குரோமியம் அயனிகளின் வினைகள்

குரோமியம் இரு வகையான நிலைத்தன்மையுள்ள சேர்மங்களை கொடுக்கிறது. அவைகள் பின்வருவன: (1) குரோமிக் ஆக்சைடின் உப்புகள்; (2) குரோமிக் அமிலத்தின் (டைகுரோமிக் அமிலத்தின்) உப்புகள். குரோமிக் ஆக்சைடு உப்புகளின் (குரோமிக் உப்புகள்) கரைசல்கள் குரோமியத்தை மூவிணைதிறன் Cr^{+++} அயனிகளாகக் கொண்டுள்ளன. பல்வேறு ஆக்சிஜனேற்றிகள்

மூவிணைதிறன் குரோமியத்தை ஆறிணைதிறன் குரோமியமாக மாற்றுவதால் குரோமிக் அமிலத்தின் நேர் அயனியான CrO_4^{--}-ஐ (குரோமேட் அயனிகள்) அல்லது டைகுரோமிக் அயனிகளான $Cr_2O_7^{--}$ (டைகுரோமேட் அயனிகளை) கொடுக்கின்றன.

குரோமிக் உப்புகளின் கரைசல்கள் பச்சையாக அல்லது ஊதா நிறமாக இருக்கின்றன; குரோமேட்டுகளின் கரைசல்கள் மஞ்சளாகவும், டைகுரோமேட் கரைசல்கள் ஆரஞ்சு நிறமாகவும் உள்ளன.

Cr^{+++} எதிர் அயனியின் வினைகள்.

1. எரிகாரங்கள், **NaOH, KOH** ஆகியவை Cr^{+++} அயனிகளுடன் சாம்பல்-ஊதா நிற வீழ்படிவாக $Cr(OH)_3$-ஐ கொடுக்கின்றன; இந்த ஹைட்ராக்சைடு ஈரியல்பு தன்மையுள்ளது. இதை சோதனை மூலம் நிரூபி. இதனுடைய வினைகளுக்கான சமன்பாடுகள் Al^{+++} அயனியின் வினைகளுக்கான சமன்பாடுகளுடன் ஒத்துள்ளன. காரங்கள் $Cr(OH)_3$-டன் வினைப்படுவதால் கிடைக்கும் குரோமைட்டுகள் $NaCrO_2$, $KCrO_2$ ஆழ்ந்த பச்சை நிறமுள்ளவை. அலுமினேட்டுகளுக்கு மாறாக கொதிக்க வைக்கும் போது இவைகள் (நீராற் பகுப்பினால்) சிதைந்து $Cr(OH)_3$-ஐ கொடுக்கின்றன. (சோதித்துப் பார்)!

$$NaCrO_2 + 2H_2O = \downarrow Cr(OH)_3 + NaOH$$

2. அம்மோனியாவும் வீரியமற்ற அமிலங்களின் உப்பும் [Na_2CO_3, $(NH_4)_2S$ முதலியன] Cr^{+++}-ஐ $Cr(OH)_3$-ஆக வீழ்படிவடையச் செய்யும். இவ் வீழ்படிவு மிகையான அம்மோனியாவில் ஓரளவு கரைகிறது.

$pH \approx 6$-ல் $Cr(OH)_3$ முழுமையாக வீழ்படிவடைவதால் (அட்டவணை 10 பார்) pH மதிப்பு $8-10$ உள்ள (Al^{+++}-டன் ஒப்பிடு) அம்மோனியம் தாங்கல் கலவையாலும் ($NH_4OH + NH_4Cl$) இதை முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்யலாம்.

3. சோடியம் அசிட்டேட் CH_3COONa, Cr^{+++}-டன் நீரில் கரையும் அசிட்டேட் அணைவை (Al^{+++}, Cr^{+++} அயனிகளிலிருந்து வேறுபட்டுள்ளது) கொடுப்பதால் வீழ்படிவு உண்டாவதில்லை. மிக அதிகமான அளவு Al^{+++}, Fe^{+++}, அயனிகள் முன்னிலையில் Cr^{+++} கார அசிட்டேட்டாக சக வீழ்படிவடைகிறது.

4. டைசோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட், Na_2HPO_4, Cr^{+++}-டன் பச்சை நிற வீழ்படிவாக $CrPO_4$-ஐ கொடுக்கிறது. இவ்வினை Al^{+++}-இன் வினையுடன் ஒத்துள்ளது (பகுதி 53, 5). இவ்வீழ்படிவு கனிம அமிலங்களிலும் காரங்களிலும் கரைகிறது.

5. உலர் வழி சோதனை (மணி தோன்றுதல்) : மேற்கண்ட முறை ஒன்றில் $Cr(OH)_3$ வீழ்படிவு தயாரித்து வடிகட்டு. ஒரு கண்ணாடித் தண்டில் வளையம் போன்ற முனையுடைய பிளாட்டினக் கம்பியைப் பொருத்தி எடுத்துக்கொள். கம்பியின் முனையை செஞ் சூட்டிற்கு சூடு செய்து இதனால் திண்ம போரக்சை* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ அல்லது (இன்னும் சாதகமாக) சோடியம் அம்மோனியம் பாஸ்பேட்டை (மைக்ரோகாஸ்மிக் உப்பு $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$) தொடு. ஒட்டிக் கொண்டிருக்கும் படிகங்களை எரிகருவி சுடரில் நுரைத்துப் பொங்குதல் அடங்கும்வரை சூடு செய். கம்பியை மணியுடன் சுடரிலிருந்து வெளியிலெடுத்து குளிர வை. இப்போது மணியில் சிறிது $Cr(OH)_3$ வீழ்படிவை எடுத்துக்கொண்டு மீண்டும் முன்புபோல் சூடு செய். குளிர வைத்து மணியை வெளிச்சத்தில் வைத்துப்பார். குரோமியம் இருந்தால் மணியானது மரகதப் பச்சை நிறத்தில் இருக்கிறது. மணிக்கு இந்நிறம் உண்டாவதற்குக் காரணம் குரோமியம் பாஸ்பேட், $CrPO_4$ அல்லது குரோமியம் மெட்டா போரேட்**, $Cr(BO_2)_3$ தோன்றுவதுதான். நிகழும் வினைகள்:

$$3NaNH_4HPO_4 + 2Cr(OH)_3 = 2CrPO_4 + Na_3PO_4 + 2NH_3\uparrow + 6H_2O\uparrow$$

$$3Na_2B_4O_7 + 2Cr(OH)_3 = 2Cr(BO_2)_3 + 6NaBO_2 + 3H_2O\uparrow$$

இச் சோதனைக்குப் பின்பு பிளாட்டினக் கம்பியிலிருந்து நீக்கு இதை நீக்க இதை செஞ்சூட்டிற்கு சூடுசெய்து சூடான சொட்டை கண்ணாடித் தண்டை இலேசாக தட்டி சூடான திரவ சொட்டை குலுக்கி நீக்கு. மீதமுள்ள $Cr(OH)_3$-ஐ மற்ற சோதனைகளுக்காக சேமித்து வைத்துக் கொள் (சோடியம் கார்பனேட், சோடியம் நைட்ரேட்டுடன் உருக்குதல்).

6. மூவிணைதிறன் குரோமியத்தை ஆறிணை திறன் குரோமியமாக மாற்ற H_2O_2, Na_2O_2, Cl_2, Br_2, $KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$ போன்ற

* சோடியம் டெட்ரபோரேட், டெட்ரபோரிக் அமிலத்தின் ($H_2B_4O_7$) ஒரு உப்பு.

** மெட்டபோரிக் அமிலத்தின், HBO_2 ஒரு உப்பு.

ஆக்சிஜனேற்றிகளை பயன்படுத்தலாம். காரக் கரைசலில் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் CrO_4^{--} அயனிகள் உண்டாகின்றன. அமிலக் கரைசலில் ஆக்சிஜனேற்றம் நிகழ்ந்தால், $Cr_2O_7^{--}$ அயனிகள் தோன்றுகின்றன. H^+ அயனி செறிவு மாறுவதால் இந்த அயனிகள் ஒன்றேடொன்று மாறுகின்றன:

$$2CrO_4^{--} + 2H^+ \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{--} + H_2O$$

கரைசலை அமிலத்தன்மை அடையச் செய்தால் இரண்டு சம நிலைகளும் $Cr_2O_7^{--}$ அயனிகள் தோன்றும் பக்கம் நகர்த்தப்படுகிறது என்பதை இந்த சமன்பாடு காட்டுகிறது. ஆனால் கரைசல் காரத்தன்மை அடைந்தால் (H^+ அயனிகள் நீக்கப்படுவதால்) CrO_4^{--} தோன்றும் பக்கம் நகர்கிறது.

இதை சோதனை மூலம் உறுதிப்படுத்து. K_2CrO_4 கரைசலுக்கு ஒரு அமிலத்தை சேர். $Cr_2O_7^{--}$ அயனிகளின் தனிச் சிறப்பான ஆரஞ்சு நிறம் தோன்றுகிறது. அடுத்து $K_2Cr_2O_7$ கரைசலுக்கு காரத்தை சேர். இந்நிற மாற்றம் எதைக் குறிக்கிறது?

இக்கருத்துக்களின் உதவியால் இந்த இரு ஆக்சிஜனேற்றங்களையும் தனித்தனியாக ஆராயலாம்.

(அ) காரக் கரைசலில் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்ய ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு அல்லது சோடியம் பெராக்சைடு பயன்படுகிறது. சான்றாக H_2O_2-ஆல் நிகழும் ஆக்சிஜனேற்றத்தை சிந்திப்போம்.

காரக்கரைசலில் மூவிணைதிறன் குரோமியம் $NaCrO_2$ போன்ற குரோமைட்டாக உள்ளது; எனவே பின்வரும் பொருள்கள் இவ்வினையில் ஈடுபடுகின்றன:

$$NaCrO_2 + H_2O_2 + NaOH \longrightarrow Na_2CrO_4 + H_2O$$

இவ்வினையில் பின்வரும் எலக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சிகள் நடைபெறுகின்றன.

$$\begin{array}{l|l} Cr^{+III} - 3e = Cr^{+VI} & 2 \\ O_2^{--} + 2e = 2O^{--} & 3 \end{array}$$

எனவே இவ்வினைக்கான சமன்பாடு:

$$2NaCrO_2 + 3H_2O_2 + 2NaOH = 2Na_2CrO_4 + 4H_2O$$

அல்லது அயனிச் சமன்பாடு

$$2CrO_2^{-}+3H_2O_2+2OH^{-}=2CrO_4^{--}+4H_2O$$

வீழ்படிவடையும் $Cr(OH)_3$ மீண்டும் கரையும்வரை குரோமிக உப்புக் கரைசலுக்கு காரத்தை சேர்; பின்னர் H_2O_2-ஐ சேர்த்து பச்சையாக இருக்கும் கரைசல் மஞ்சளாகும் வரை (CrO_4^{--} அயனிகளின் நிறம்) சூடு செய். மற்ற சோதனைகளுக்கு கரைசலை வைத்திரு. குரோமியத்தை Fe^{+++}, Mn^{++} அயனிகளிலிருந்து பிரிக்க இவ்வினை பயன்படுகிறது.

சோடியம் பெராக்சைடு, புரோமின் (அல்லது குளோரின்) நீர் H_2O_2 போலவே வினைப்படுகிறது; சான்றாக

$$2CrO_2^{-}+3Br_2+8OH^{-}=2CrO_4^{--}+6Br^{-}+4H_2O$$

(ஆ) அமிலக் கரைசலில் ஆக்சிஜனேற்றம் நிகழ்த்த $KMnO_4$ $(NH_4)_2S_2O_8$ போன்ற சில திறன்மிக்க ஆக்சிஜனேற்றிகளை பயன்படுத்தலாம். சான்றாக குரோமிக் உப்புகளுடன் அம்மோனியம் பெர்சல்பேட், $(NH_4)_2S_2O_8$ வினைப்படுவதை ஆராயலாம்.

இவ்வினைக்கான சமன்பாடு*

$$2Cr^{+++}+3S_2O_8^{--}+7H_2O=Cr_2O_7^{--}+6SO_4^{--}+14H^{+}$$

இவ்வினையைச் செய்ய ஒரு சோதனைக் குழாயில் 1–2 மி.லி. $(NH_4)_2S_2O_8$ கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு, சிறிதளவு 2N H_2SO_4-ம் சில்வர் உப்புக் கரைசல் (வினைவேகமாற்றியாக) சில சொட்டுகளையும் சேர். இந்த ஆக்சிஜனேற்றி கலவைக்கு 1–2 மி.லி. $Cr_2(SO_4)_3$ அல்லது $Cr(NO_3)_3$ கரைசலை ($CrCl_3$ அல்ல) சேர். கரைசலை சூடு

---

* $(NH_4)_2S_2O_8$-இல் சல்பரின் போலியான இணைதிறன் +7-ஐ கணக்கிட்டால் கண்டுபிடிக்கிறோம் (தனிம வரிசை அட்டவணையில் VI தொகுதியில் சல்பர் இருப்பதால் அதன் இணைதிறன் 6-க்கு மேல் இருக்கமுடியாது), எலக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சியை ஆராயும்போது $S_2O_8^{--}$ அயனி இரண்டு SO_4^{--} அயனிகளாக மாறுகின்றன என்று கருத வேண்டும். அதாவது இவ்வினையில் இரண்டு எலக்ட்ரான்கள் சேர்கின்றன.

$$2Cr^{+++} - 6e = 2Cr^{+VI} \quad | \quad 1$$

$$S_2O_8^{--} + 2e = 2SO_4^{--} \quad | \quad 3$$

இது சமன்பாட்டை பாடத்தில் கொடுக்கிறது.

படுத்தும்போது நிகழும் நிறமாற்றத்தை கவனி. மற்ற சோதனை களுக்காக கரைசலை வைத்திரு.

Cr^{+++} பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டுடன் வினைப் படுவது பெர்சல்பேட்டுடன் வினைப்படுவதை ஒத்துள்ளது:

$$Cr_2(SO_4)_3+2KMnO_4+5H_2O=\downarrow 2MnO(OH)_2+K_2Cr_2O_7+3H_2SO_4$$

அல்லது

$$2Cr^{+++}+2MnO_4^{-}+5H_2O=\downarrow 2MnO(OH)_2+Cr_2O_7^{--}+6H^{+}$$

சூடுபடுத்தினால் நிகழும் வினையின்போது மாங்கனஸ் அமிலம் பழுப்பு நிற $MnO(OH)_2$* வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது. Cr^{+++} அயனிகள் உட்பட கரைசலிலுள்ள எல்லா ஆக்சிஜன் ஒடுக்கிகளும் ஆக்சிஜன் ஏற்றமடைய போதுமான அளவு பெர்மாங்கனேட் உள்ளதா என்று உறுதிப்படுத்த மிகையான $KMnO_4$ உள்ளது என்பதை காட்டும் வகையில் தெளிவான திரவம் கருஞ்சிவப்பு-ஊதா நிறம் அடையும்வரை பெர்மாங்கனேட்டை சேர்க்க வேண்டும். இந்நிலையில் $MnO(OH)_2$ வீழ்படிவு வடிகட்டப்பட்டு கிடைக்கும் கரைசலை குளிர்வித்து பெர்குரோமிக் அமில சோதனை யால் $Cr_2O_7^{--}$-க்கு சோதித்துப் பார். தொகுதி III-இன் மற்ற எதிர் அயனிகளின் முன்னிலையில் குரோமியத்தை கண்டறிய இம்முறையை பயன்படுத்தலாம்.

(இ) உலர்-வழி. ஆக்சிஜனேற்றம். உலர் சோதனையாலும் Cr^{III}-ஐ Cr^{VI}-ஆக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்ய முடிகிறது. சான்றாக குரோமியம் உப்பை சோடியம் கார்பனேட், சோடியம் நைட் ரேட் கலவையுடன் உருக்கி இச்சோதனையை நிகழ்த்தலாம். இவ் வினையில் ஆக்சிஜனேற்றியாக உள்ள $NaNO_3$, $NaNO_2$ ஆக பின் காட்டியபடி ஆக்சிஜன் ஒடுக்கமடைகிறது:

$$\begin{array}{rcl|l} Cr^{+III} - 3e & = & Cr^{+VI} & 2 \\ N^{+V} + 2e & = & N^{+III} & 3 \end{array}$$

* அமிலக் கரைசலில் பெர்மாங்கனேட்டால் ஆக்சிஜனேற்றம் நிகழும் போது வழக்கமாக உண்டாகும் மாங்கனஸ் உப்பைவிட $MnO(OH)_2$ இங்கு தோன்றுகிறது, ஏனென்றால் கரைசல் போதுமான அளவு அமிலத்தன்மை யுடன் இல்லை. மிக அதிகமாக அமிலத்தை இங்கு பயன்படுத்தக்கூடாது.

எனவே இவ்வினைக்கான சமன்பாடு

$$2Cr(OH)_3 + 3NaNO_3 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2H_2O + 2CO_2\uparrow$$

CrO_4^{--} , Cr_2O_7 நேர் அயனிகளின் வினைகள்.

1. சுமாரான கரைதிறனுள்ள உப்புகள் தோன்றல் : CrO_4^{--} நேர் அயனி Pb^{++}, Ag^{++}, Ba^{++} ஆகியவற்றுடன் சுமாராகக் கரையும் வீழ்படிவுகளை கொடுக்கிறது; குரோமேட்டுகளை கண்டறியவும், பிரிக்கவும் இது பயன்படுகிறது.

இதற்கான சமன்பாடுகள்:

$CrO_4^{--} + Pb^{++} = \downarrow PbCrO_4$ மஞ்சள்

$CrO_4^{--} + Ba^{++} = \downarrow BaCrO_4$ மஞ்சள்

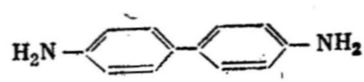
$CrO_4^{--} + 2Ag^{+} = \downarrow Ag_2CrO_4$ செங்கல் சிவப்பு

இவ்வினைகளுக்கு கரைசலை அசிட்டிக் அமிலத்துடன் அமிலத் தன்மை அடையச் செய்ய வெண்டும்.*

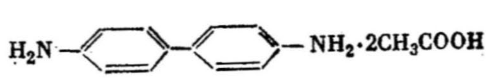
2. பென்சிடீன்** அசிட்டிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் ஆரிணை திறன் குரோமியம் அயனிகளால் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து

* CrO_4^{--} -டன் Ag^+ இருந்தால் Cl^- அயனிகள் முன்னிலையில் AgCl முதலில் வீழ்படிவடைவதால் CrO_4^{--} -க்கான சோதனையை செய்ய இயலாது. இதேபோல் CrO_4^{--}-ஐ கண்டறியும்போது Ba^{++} அல்லது Pb^{++} அயனி இருந்தால் SO_4^{--} அயனிகள் குறுக்கிடுகின்றன.

** பென்சிடீன் வாய்பாடு



பென்சிடீன் அசிட்டேட் வாய்பாடு



நீல நிற விளைபொருளை கொடுக்கிறது. Cr^{+++} முதலில் H_2O_2 அல்லது Na_2O_2-ஆல் CrO_4^{--}-ஆக ஆக்சிஜனேற்றமடைந்தால் மூவிணை திறன் குரோமியத்தையும் இம்முறையிலேயே கண்டறியலாம். N. A. தனுனேவால் முன்மொழியப்பட்ட இவ்வினை ஒரு பொட்டுச் சோதனையாக பயனுகிறது. H_2O_2-டன் நிகழும் வினையின் காரணமாக கிடைக்கும் கரைசல் ஒரு சொட்டை வடிதாள் துண்டின்மீது வைத்து ஒரு சொட்டு பென்சிடீன் அசிட்டேட்டை சேர். பென்சிடீன்* CrO_4^{--} அயனிகளால் ஆக்சிஜனேற்றமடைவதால் பொட்டு நீல நிறமாகிறது. இச்சோதனை 0·25µg குரோமியத்தை கண்டறிகிறது. இதன் விளாவுதல் எல்லை 1:200,000

எந்த எதிர் அயனியின் முன்னிலையிலும் Cr^{+++}-ஐ பின்ன முறையால் கண்டறிய இவ்வினையை பயன்படுத்தலாம்.

இச் சோதனையை ஒரு கண்ணுடிச் சிற்றகலில் (அல்லது மூசை மூடியில்) நிகழ்த்த வேண்டும். அறிய வேண்டிய கரைசல் 3—5 சொட்டுகளை இதன்மேல் வைத்து, சிறிது Na_2O_2 சேர்த்து மிதமாக சூடு செய். Cr^{+++} அயனிகள் CrO_4^{--}-ஆக ஆக்சிஜனேற்றமடைகின்றன. இக்கலவையை 2—3 சொட்டுகள் நீருடன் விளாவி கண்ணுடி நுண்குழாயால் சிறிது கரைசலையும், வீழ்படிவையும் எடுத்து வடிதாள் துண்டால் குழாயின் முனையை தொடு. நடுவிலுள்ள வீழ்படிவைச் சுற்றி நீர்க்கரை உண்டாகும்வரை தொட்டுக் கொண்டிரு. அதில் CrO_4^{--}-ம் வீழ்படிவில் $MnO(OH)_2$, $CO(OH)_3$ உட்பட பல ஹைட்ராக்சைடுகளும் இருக்கின்றன. ஈரமான பொட்டைச் சுற்றி பென்சிடீன் கரைசல் உள்ள நுண் குழாயின் முனையால் தொடு. அறிய வேண்டிய கரைசலில் குரோமியம் இருந்தால் பொட்டின் ஓரத்தில் நீல வளையம் தோன்றுகிறது. பென்சிடீன் கரைசல் பொட்டின் நடுப்பகுதியை அடையாமலிருக்கும்படி கவனமாக பார்த்துக்கொள்ள வேண்டும். ஏனென்றால் பென்சிடீனை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யத்தக்க $CO(OH)_3$, $MnO(OH)_2$ இருப்பதால் CrO_4^{--} இல்லாவிட்டாலும் நீல நிறம் உண்டாகும். எனவே நீல வளையத்திற்கும் வீழ்படிவுக்கும் இடையே நிறமற்ற வளையம் இருந்தால்தான் இச்சோதனை முடிவாகும்.

---

* பென்சிடீனின் ஆக்கிஜன் ஏற்றத்திற்கான 'சமன்பாடு முன்னர் $MnO(OH)_2$-இன் எளிய ஆக்சிஜனேற்றத்திற்கு அடிக்குறிப்பாக தரப்பட்டுள்ளது.

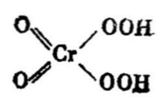
3. பெர்குரோமிக் அமிலம் **(perchromic acid)***, H_2CrO_6 தோன்றுதல். Cr^{+++} அயனிகள் பெர்சல்பேட் அல்லது பெர்மாங்கனேட்டால் ஆக்சிஜனேற்றமடைவதால் கிடைக்கும் டைகுரோமேட்டின் அமிலக் கரைசல் 1—2 மி.லி.-க்கு 1. மி.லி. டைஎத்தில் ஈத்தர் அல்லது அமைல் ஆல்கஹாலை சேர்த்து சில சொட்டுகள் H_2O_2-டன் நன்கு குலுக்கவும். பெர்குரோமிக் அமிலம் உண்டாவதால் மேலுள்ள ஈத்தர் அல்லது அமைல் ஆல்கஹால் அடுக்கு நேர்த்தியான நீல நிறமாக மாறும்.

$$Cr_2O_7^{--}+4H_2O_2+2H^+=2H_2CrO_6+3H_2O$$

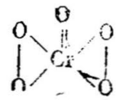
நீர்க் கரைசலில் H_2CrO_6 விரைவாக சிதைந்து Cr^{+++} உண்டாவதாலும் ஆக்சிஜன் வெளிப்படுவதாலும் இச் சோதனையில் ஈத்தர் அல்லது அமைல் ஆல்கஹால் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இந்த கரைப்பான்களில் குரோமியம் பெராக்சைடின் கரைசல்கள் நிலைத்தன்மை பெற்றுள்ளன. குரோமியத்தை கண்டறிவதற்கான மிகவும் தனிச் சிறப்புடைய இச் சோதனையை அமிலக் கரைசலில் தான் நிகழ்த்த வேண்டும் என்பதை நினைவில் கொள்ளவேண்டும். எனவே காரக் கரைசலில் Cr^{III} ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து Cr^{VI}-ஆக இருந்தால் அதை H_2SO_4-ஆல் அமிலப்படுத்த வேண்டியது அவசியம். கரைசல் அறை வெப்ப நிலையில் இருக்கிறதா என்று கவனமாகப் பார்த்துக் கொள்ள வேண்டும், ஏனென்றால் சூடான கரைசலில் H_2CrO_6 உடனே சிதைகிறது.

---

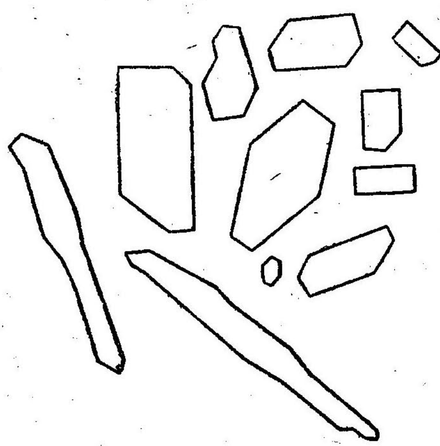
* H_2CrO_6-இன் அமைப்பு வாய்பாடு



இவ்வினையின் விளைபொருளின் வாய்பாடு H_3CrO_8 அல்லது H_7CrO_{10} என்று சில ஆய்வாளர்கள் கருதுகின்றனர். இது இந்த இயைபுள்ள குரோமியத்தின் பெராக்சைடு என்றும் எண்ணலாம்.



4. Cr^{VI}-ஐ Cr^{III}-ஆக ஒடுக்கம் செய்தலுக்கு Na_2SO_3, H_2S எத்தில் ஆல்கஹால், (C_2H_5OH), ஃபெரஸ் உப்புகள் போன்ற



படம் 80. $Ag_2Cr_2O_7$-இன் படிகங்கள்

ஆக்சிஜன் ஒடுக்கிகளை அமிலக்கரைசலில் எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். சான்ருக H_2SO_4-ஆல் அமிலத் தன்மை ஏற்ற $K_2Cr_2O_7$ கரைசலுக்கு சில சொட்டுகள் Na_2SO_3 கரைசலை சேர்த்தால் தோன்றும் நிற மாற்றத்தை விளக்கு. இவ்வினைக்கான சமன்பாடு.

$$K_2Cr_2O_7 + 3Na_2SO_3 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 4H_2O$$

அல்லது

$$Cr_2O_7^{--} + 3SO_3^{--} + 8H^+ = 2Cr^{+++} + 3SO_4^{--} + 4H_2O$$

இதனுடைய ஆக்சிஜனேற்றப் பண்புகளின் காரணமாக $K_2Cr_2O_7$, அடர் H_2SO_4 கலவை (குரோமிக் கலவை என்றழைக்கப்படுவது) வேதியியல் ஆய்வுக்கூடங்களில் பெரும்பான்மையாகப் பயன்படுகிறது. குறிப்பாக கண்ணாடிக் கலங்களை கழுவவும், கண்ணாடிப் பரப்பில் ஒட்டிக் கொண்டிருக்கும் எண்ணெய் பசையை நீக்கவும் பயன்படுகிறது.

5. நுண்படிக ஆய்வு சோதனை–$Cr_2O^{--}{}_7$-க்கு : அசிட்டிக் அமிலத்தால் இலேசாக அமிலத் தன்மை பெற்ற ஒரு சொட்டு

$AgNO_3$ கரைசலுக்கு ஒரு சிறு குரோமேட் திண்ம துண்டை சேர்த்து நுண்நோக்கியால் ஆராய்க. அப்போது $Ag_2Cr_2O_7$-இன் (படம் 30) ஆரஞ்சு அல்லது செம்பழுப்பு நிற பெரிய படிகங்கள் தோன்றியுள்ளதைக் காணலாம். இவ்வினையில் அதிக அளவு Cl^- அயனிகள் குறுக்கிடுகின்றன. கண்டறியத்தக்க குறைந்த பட்ச அளவு 0·025 μg Cr^{VI}.

குரோமிக் உப்பிலுள்ள குரோமியத்தை இச் சோதனையால் கண்டறிய H_2O_2-இன் காரக்கரைசல் கொண்டு அல்லது சோடியம் கார்பனேட், நைட்ரேட்டுடன் உருக்கி Cr^{III}-ஐ முதலில் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்ய வேண்டும். முந்திய தறுவாயில் கரைசலை உலர்ந்தநிலை வரை ஆவியாக்க வேண்டும்.

55. இரும்பு எதிர் அயனிகளின் வினைகள்

இரும்பு இரு வரிசைகள் உப்புகளை கொடுக்கிறது. அவைகள் ஃபெரஸ், ஃபெரிக் உப்புகள் ஆகும். ஃபெரிக் உப்புகளின் கரைசல்கள் மூவிணைதிறன் Fe^{+++} எதிர் அயனிகளையும், ஃபெரஸ் உப்புகளின் கரைசல்கள் ஈரிணை Fe^{++} அயனிகளையும் பெற்றுள்ளன. இந்த அயனிகளின் வினைகள் முழுமையாக வேறுபட்டுள்ளமையால் இவைகளை தனித்தனியாக ஆராயலாம்.

Fe^{+++} எதிர் அயனியின் வினைகள்.

ஃபெரிக் உப்புகளின் கரைசல்கள் மஞ்சளாக அல்லது செம்பழுப்பு நிறமாக உள்ளன. Fe^{+++} அயனியின் மிக முக்கியமான வினைகள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

1. கடுங்காரங்களும் (NaOH, KOH) NH_4OH-ம் Fe^{+++} அயனிகளைக் கொண்ட கரைசலிலிருந்து $Fe(OH)_3$-ஐ செம்பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக பிரிக்கின்றன:

$$Fe^{+++} + 3OH^- = \downarrow Fe(OH)_3$$

$Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$-களுக்கு மாறாக ஃபெரிக் ஹைட்ராக்சைடு ஈரியல்புள்ளதல்ல. எனவே மிகையான காரத்தில் கரைவதில்லை (இதை சோதித்துப் பார்). $Fe(OH)_3$-இன் கரைதிறன் பெருக்கம் மிகக் குறைவாயிருப்பதால் (SP : $3{\cdot}8 \times 10^{-38}$) ஃபெரிக் ஹைட்ராக்சைடும் அம்மோனியம் உப்புகளில் கரைவதில்லை. ஆகையால் இதை அம்மோனியம் உப்புகளின் முன்னிலையில்

ஃபெரிக் உப்புக் கரைசல்களுடன் அம்மோனியாவை சேர்த்துப் பெறலாம்.

2. சோடியம் அசிட்டேட், CH_3COONa, Fe^{+++} அயனிகளுடன் குளர்ந்த நிலேயில் ஃபெரிக் அசிட்டேட்டை $(CH_3COO)_3Fe$ கொடுக்கிறது (கரைசல் செம்பழுப்பாகிறது).

பிறகு கரைசலே நீருடன் விளாவி கொதிக்கும் வரை சூடு செய்தால் $(CH_3COO)_3Fe$-இன் நீராற்பகுப்பு அதிகரிக்கிறது. இதனுல் கார உப்பு பழுப்பு நிற வீழ்படிவாகத் தோன்றுகிறது:

$$(CH_3COO)_3Fe + 2H_2O \rightleftharpoons \downarrow CH_3COO(OH)_2Fe + 2CH_3COOH$$

Al^{+++}-ம் CH_3COONa-டன் இதே முறையில் வினேப்படுகிறது என்பதை நினேவில் கொள்ள வேண்டும். ஆனுல் $CH_3COO(OH)_2Al$ வெண்மையாயுள்ளது. தொகுதி III-இன் மற்ற எதிர் அயனிகள் CH_3COONa-டன் வீழ்படிவுகளே கொடுப்பதில்லே.

3. கார உலோகங்களின் கார்பனேட்டுகளும் அம்மோனியம் கார்பனேட்டும் Fe^{+++}-டன் கார உப்புகளின் பழுப்புநிற வீழ்படிவுகளேக் கொடுக்கின்றன; கொதிக்க வைத்தால் இவைகள் ஹைட்ராக்சைடுகளாக மாறுகின்றன.

4. அம்மோனியம், பொட்டாசியம் தயோசயனேட்டுகள்* NH_4CNS, $KCNS$ Fe^{+++}-டன் ஃபெரிக் தயோசயனேட்டை $Fe(CNS)_3$-ஐ கொடுக்கின்றன; இது நீரில் கரையும் இரத்தச் சிவப்பு நிற சேர்மம்:**

$$Fe^{+++} + 3CNS^- \rightleftharpoons Fe(CNS)_3$$

இது மீளும் வினேயாயிருப்பதால் மிகையான வினேப்பொருள் நிறத்தை ஆழ்ந்ததாக்குகிறது. இது Fe^{+++} அயனிக்கான மிக முக்கிய, நுட்பத் தன்மையுள்ள சோதனே. இருப்பினும் Fe^{+++} அயனியுடன் பல பொருள்கள் அணேவுகளே கொடுப்பதால் இந் நிறம் தோன்றுவது தடுக்கப்படுவதன் காரணமாகஇது எப்போதும்

* தயோசயனிக் அமிலத்தின் HCNS உப்பு.

** $Fe(CNS)_3$-டன் $[Fe(CNS)]^{++}$-லிருந்து $[Fe(CNS)_6]^{---}$ வரை பல தயோசயனேட் அணேவுகள் வரிசையாக இவ்வினேயில் உண்டாகின்றன.

நம்பத்தக்க சோதனையல்ல. F^- அயனிகள் Fe^{+++}-டன் மிகக் குறைவாக பிரிகை அடையும் $[Fe\ F_6]^{---}$ அணைவு அயனியைக் கொடுக்கின்றன என்பது இதிலடங்கும். ஃபெரிக் உப்புகரைச லுக்கு NH_4CNS-ஐயும் தொடர்ந்து NH_4F அல்லது NaF-ஐயும் சேர்த்து இதை சோதனை மூலம் நிரூபி. $Fe(CNS)_3$ உண்டாவதால் தோன்றும் நிறம் பின்வரும் வினையால் மறைகிறது.

$$Fe(CNS)_3 + 6F^- = [FeF_6]^{---} + 3CNS^-$$

பாஸ்பாரிக் அமிலம், ஆக்சலேட்டுகள், டார்ட்ரேட்டுகள், சிட்ரேட்டுகள் முதலியவற்றை சேர்த்தாலும் இதுவே நிகழ்கிறது.

5. பொட்டாசியம் ஃபெரோசயனைடு, $K_4[Fe(CN)_6]$, Fe^{+++} அயனிகளுடன் ஆழ்ந்த நீல நிற வீழ்படிவாக பிரஷ்யன் நீலத்தை கொடுக்கிறது:

$$4Fe^{+++} + 3[Fe(CN)_6]^{==} = \downarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

கரைசல் மிதமான அமிலத் தன்மையுடனிருந்தால் Fe^{+++} அயனிக்கான இந்த முக்கியச் சோதனை நன்கு செயல் படுகிறது. மிக அதிகமாக அமிலத்தை சேர்ப்பது உகந்ததல்ல. ஏனென்றால் மிகையான வினைப்பொருளில் கரைவதுபோல் அமிலத்திலும் மீண்டும் கரைந்துவிடுகிறது. காரங்கள் பிரஷ்யன் நீலத்தை சிதைத்து $Fe(OH)_3$ ஃபெரிக் ஹைட்ராக்சைடை கொடுக்கின்றன.

6. டைசோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட், $Na_2\ HPO_4$. Fe^{+++}-டன் வெளிர் மஞ்சள் நிற $FePO_4$-ஐ வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன. இவ்வீழ்படிவு வீரியமுள்ள அமிலங்களில் கரைகிறது, அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைவதில்லை (இதை சோதித்துப் பார்). இதற்கான சமன்பாடு,

$$Fe^{+++} + 2HPO_4^{--} = \downarrow FePO_4 + H_2PO_4^-$$

(Al^{+++}-டன் ஒப்பிடு)

7. ஆக்சிஜனேற்ற–ஒடுக்க வினைகள் : Fe^{+++} அயனியை Fe^{++}-ஆக ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் செய்ய முடியுமாதலால் இது ஒரு ஆக்சிஜனேற்றி.

சான்றாக அமிலத்தன்மை பெற்ற ஃபெரிக் உப்புகரைசல் மூலம் ஹைட்ரஜன் சல்பைடை செலுத்தும்போது H_2S சல்பராக

ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து வெண்மை நிற கலங்கலாக வீழ்படிவடைகிறது.

$$2Fe^{+++}+H_2S=2Fe^{++}+2H^{+}+\downarrow S$$

Fe_2S_3 வீழ்படிவுகளை அமிலங்களில் (பகுதி 52) கரைக்கும் போதும் இவ்வினை நடைபெறுகிறது என்பது நினைவிருக்கலாம். Sn^{++}-ஐ, Sn^{++++}-ஆகவும், I^--ஐ I_2-ஆகவும் Fe^{+++} ஆக்சிஜனேற்றம் செய்கிறது.

$$Sn^{++}+2Fe^{+++}=Sn^{++++}+2Fe^{++}$$

$$2I^-+2Fe^{+++}=I_2+2Fe^{++}$$

பிந்திய வினையை நிரூபிக்க KI கரைசலுக்கு ஃபெரிக் உப்பை சேர். கரைசல் பழுப்பு நிறமாகிறது. இப்போது சிறிதளவு பென்ஜீனை C_6H_6 (அல்லது லிக்ராய்ன் ligroin) கரைசலுடன் சேர்த்து குலுக்கு. நீரைவிட இந்த கரைப்பான்களில் I_2 அதிகமாகக் கரைவதால் பெரும்பாலான அயோடின் இந்த கரைப்பான் அடுக்கிற்கு செல்கிறது. ஊதா நிறத்தை (அயோடின் பென்ஜீன் அல்லது லிக்ராய்னில் கரைவதால் தோன்றும் தனிச் சிறப்புடைய நிறம்) கொடுக்கிறது.

இருப்பினும், Fe^{+++} வீரியமற்ற ஆக்சிஜனேற்றி, அதாவது குறைவான வேதி வினைத்திறனுள்ளது. எனவே மேலே குறிப்பிட்டது போன்ற வீரியமிக்க ஆக்சிஜன் ஒடுக்கிகளைத்தான் இதனால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்ய இயலும். Br^-, Cl^- முதலிய வீரியமற்ற ஒடுக்கிகள் Fe^{+++}-ஆல் ஆக்சிஜனேற்ற மடைவதில்லை.*

8. Fe^{III}-ஐ அரைத்தல் முறையால் (F.M.:பிளேவிட்ஸ்கி முறை) கண்டறிதல். $Fe(SO_4)_3$-இன் சில சிறு திண்ம படிகங்களை ஒரு சிறிய பீங்கான் தகழியில் (அல்லது பீங்கான் ஓட்டின்மேல்) சம அளவு திண்ம NH_4CNS-டன் சேர்த்து பீங்கான் குழவியின் குறுகிய முனையால் அரை. $Fe(CNS)_3$ உண்டாவதால் வினைப்படும் கலவை செம்பழுப்பு நிறமாக மாறுகிறது. கரைசலிலுள்ள Fe^{+++} அயனியை கண்டறிய கரைசலில் சில சொட்டுகளை 1—2 சொட்டுகள் 2N H_2SO_4-டன் உலரும்வரை ஆவியாக்க வேண்டும்; இந்த உலர்ந்த திண்மத்தை குளிர வைத்து மேலே காட்டியதுபோல் சோதிக்க வேண்டும்.

---

* ஆக்சிஜனேற்றிகள், ஒடுக்கிகளின் வலிவு பற்றி விரிவாக பகுதிகள் 61-64 ஆராயப்படும்.

Fe^{++} எதிர் அயனியின் வினைகள்

ஃபெரஸ் உப்புகள் கரைசலில் வெளிர் பச்சையாக இருக்கும். நீர்த்த கரைசல்கள் நிறமற்றதாக இருக்கின்றன.

1 கடுங்காரங்கள், NaOH, KOH, Fe^{++}-ஐ காற்றில்லா சூழ் நிலையில் $Fe(OH)_2$ வெண்ணிற வீழ்படிவாக மாற்றுகின்றன; இயல்பான சூழ்நிலையில் வீழ்படிவு அழுக்கு பச்சை நிறமாக இருக்கிறது.

$$Fe^{++} + 2OH^- = \downarrow Fe(OH)_2$$

இவ்வீழ்படிவு காற்றில் விரைவாக ஆக்சிஜனேற்றமடை கிறது, நிறம் மாறுகிறது. வீழ்படிவை வடிகட்டினால் இதை எளி தில் காண இயலும். முடிவில் கிடைக்கும் ஆக்சிஜனேற்ற வினை பொருள் $Fe(OH)_3 \cdot Fe(OH)_2$ வீழ்படிவு அமிலங்களில் கரையும், ஆனால் காரங்களில் கரையாது.

2. அம்மோனியா, NH_4OH, $Fe(OH)_2$-ஐ சுமாராக வீழ்படி வடைகிறது; அம்மோனியம் உப்புகளின் முன்னிலையில் வீழ்படி வடைதல் நிகழாது. $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவடைதலிலுள்ளதைப் போல் இங்கும் காரணம் $Fe(OH)_2$-இன் அதிகமான கரைதிறன் பெருக்கமாகும் ($SP = 4{\cdot}8 \times 10^{-14}$). இதை அம்மோனியா, அம்மோ னியம் உப்புகள் கலவைகளிலுள்ள OH^- செறிவில் எட்டமுடி யாது. இருப்பினும் வீழ்படிவை வைத்திருக்கும்போது $Fe(OH)_2$ வளிமண்டல ஆக்சிஜனால் ஆக்சிஜனேற்ற வினைபொருள்கள் சீராக வீழ்படிவடைகின்றன.

3. கார உலோக கார்பனேட்டுகளும் அம்மோனியம் கார்ப னேட்டும் Fe^{++} டன் $FeCO_3$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக் கின்றன; காற்றில் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து $Fe(OH)_3$-ஐ கொடுப் பதால் விரைவில் பழுப்பு நிறமாகிறது:

$$4FeCO_3 + 6H_2O + O_2 \rightleftharpoons \downarrow 4Fe(OH)_3 + 4CO_2 \uparrow$$

4. பொட்டாசியம் ஃபெரிசயனேடு*, $K_3[Fe(CN)_6]$, Fe^{++}-டன் நீல நிற வீழ்படிவாக டர்ன்புல் நீலம், என்னும் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

* மூவிணைதிறன் இரும்பு உள்ள ஃபெரிசயனிக் அமிலத்தின் $H_3[Fe(CN)_6]$ உப்பு. Fe^{+++}-ஐ கண்டறிய பயன்படும் $K_4[Fe(CN)_6]$-டன் இவ்வினைப்பொருளையும் குழப்பிக் கொள்ளக்கூடாது.

$$3Fe^{++}+2[Fe(CN)_6]^{--} = \downarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

இவ்வீழ்படிவு அமிலங்களில் கரைவதில்லை, ஆனால் காரங்களால் சிதைவடைகிறது. இதுதான் Fe^{++} அயனியின்* மிகவும் தனிச்சிறப்பான வினை.

5. டைமெத்தில் கிளையாக்சைம் (சுகேவ் வினைப்பொருள்-Chugaev's reagent) Fe^{++}-டன் நீரில் கரையக்கூடிய உள்ளிணைவு உப்பை கொடுக்கிறது. டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் அம்மோனியா சேர்த்த கரைசலில் இவ்வினை நிகழ்த்தப்படுகிறது. Fe^{+++} அயனிகள் அணைவுகளைக் கொடுக்கின்றன, இல்லையென்றால் அம்மோனியாவுடன் $Fe(OH)_3$ வீழ்படிவு உண்டாகிறது.

Ni^{++}-க்கு டைமெத்தில்கிளையாக்சைம் முக்கிய வினைபொருளாயிருப்பதாலும், ஊதா நிற வீழ்படிவை கொடுப்பதாலும் Ni^{++}-ஐ கண்டறிவதில் Fe^{++} குறுக்கிடுகிறது. Ni^{++} இல்லாதிருந்தால்தான் இச்சோதனையைக் கொண்டு Fe^{++}-ஐ கண்டறியலாம் (அல்லது KCN-டன் வினைப்படுத்தி நிக்கலை நிலைத்தன்மையுள்ள $[Ni(CN)_4]^{--}$ அணைவாக மாற்றிய பின்னர்).

6. Fe^{++}-ஐ Fe^{+++}-ஆக ஆக்சிஜனேற்றமடைதல் : Fe^{+++} அயனி ஆக்சிஜனேற்றியாகவும், Fe^{++} அயனி அமிலக் கரைசலிலுள்ள $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 முதலிய ஆக்சிஜனேற்றிகளால் ஏற்றமடையும் ஒடுக்கியாகவும் உள்ளது. நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் அடைவதை விரிவாக அறியலாம். இதற்கான சமன்பாடு :

$$6FeSO_4+3H_2SO_4+2HNO_3=2Fe_2(SO_4)_3+4H_2O+2NO$$

அல்லது

$$3Fe^{++}+4H^{+}+NO_3^{-}=3Fe^{+++}+2H_2O+NO\uparrow$$

ஃபெரஸ் உப்புகரைசலை 2N H_2SO_4-ஆல் அமிலத் தன்மை அடையச் செய்து சுமார் 1 மி. லி. அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தைச்

---

* $K_3[Fe(CN)_6]$, Fe^{+++}-டன் வீழ்படிவை கொடுப்பதில்லை, ஆனால் கரைசல் கரும்பழுப்பு நிறத்தை அடைகிறது. $K_4[Fe(CN)_6]$, Fe^{++}-டன் $Fe_2[Fe(CN)_6]$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது; இரும்பு ஆக்சிஜனேற்றமடைவதாலும், பிரஷ்யன் நீலம் தோன்றுவதாலும் இது காற்றில் நீலமாக மாறுகிறது.

சேர்த்து பழுப்பு நிறம் தோன்றும்வரை சூடு செய். இதற்குக் காரணம் சூடுபடுத்தினுல் சிதைவடையும், நிலைத்தன்மையற்ற அணைவுச் சேர்மம் $[Fe(NO)]SO_4$ உண்டாவது தானுகும்.

ஃபெரஸ் சல்பைடை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைக்கும்போது இதே வினை நிகழ்கிறது:

$$FeS + 4HNO_3^- = Fe(NO_3)_3 + \downarrow S + 2H_2O + NO\uparrow$$

அல்லது

$$FeS + 4H^+ + NO_3 = Fe^{+++} + \downarrow S + 2H_2O + NO\uparrow$$

எனவே, தொகுதி III எதிர் அயனிகளை தொகுதிகள் II, I ஆகியவற்றிலிருந்து பிரித்த பின்னர் இரும்பு கரைசலில் Fe^{+++}. அயனிகளாக உள்ளன. இது பகுப்பாய்விற்கு ஏற்றதாயுள்ளது. ஏனென்ருல் Fe^{++}-ஐ விட Fe^{+++}-ஐ இன்னும் முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்ய இயலும்.

ஃபெரஸ் இரும்பை அமில அல்லது காரக் கரைசலில் ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடால் ஃபெரிக்காக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யலாம். காரக் கரைசலில் நிகழும் வினை:

$$2Fe^{++} + H_2O_2 + 4OH^- = \downarrow 2Fe(OH)_3$$

56. Mn^{++} எதிர் அயனியின் வினைகள்

மாங்கனீஸ் உப்புகளின் கரைசல்கள் வெளிர் ஊதா நிற முடையவை. நீர்த்த கரைசல்கள் நிறமற்றவை.

1. கடுங்காரங்கள், NaOH, KOH வெண்ணிற வீழ்படிவாக $Mn(OH)_2$-ஐ Mn^{++}-டன் கொடுக்கின்றன; இது அமிலங்களில் கரைகிறது, ஆனுல் காரங்களில் அல்ல:

$$Mn^{++} + 2OH^- + \downarrow Mn(OH)_2$$

இவ் வீழ்படிவு ஆக்சிஜனேற்றத்தின் காரணமாக காற்றில் விரைவாக பழுப்பு நிறமாகிறது. அப்போது நான்கிணைதிறன் மாங்கனீசின் சேர்மம் ஒன்று $MnO(OH)_2$ (அல்லது H_2MnO_3) தோன்றுகிறது. மாங்கனஸ் உப்புகரைசலுடன் காரத்தையும் ஒரு ஆக்சிஜனேற்றியையும் (ஹைட்ரஜன் பொராக்சைடு அல்லது

புரோமின் நீர்) சேர்த்தால் $MnO(OH)_2$ உடனே கரும்பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது:

$$Mn^{++} + H_2O_2 + 2OH^- = \downarrow MnO(OH)_2 + H_2O$$

$Mn(OH)_2$-க்கு மாறாக $MnO(OH)_2$ வீழ்படிவு நீர்த்த H_2SO_4 -இல் கரைவதில்லை; இருப்பினும் 1—2 சொட்டுகள் H_2O_2 கரைசலைச் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் வீழ்படிவு கரைகிறது (சோதித்துப் பார்). இச் சூழ்நிலையில் (அமிலக் கரைசலில்) H_2O_2, Mn^{IV}-ஐ ஒடுக்குகிறது, தான் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து தனி ஆக்சிஜனை* கொடுக்கிறது.

$$MnO(OH)_2 + H_2O_2 + 2H^+ = Mn^{++} + 3H_2O + O_2 \uparrow$$

மாங்கனீஸ் (N)-ஐ ஈரிணைதிறன் நிலைக்கும் ஒடுக்கலாம். அதற்கு நைட்ரேட்டாக ($NaNO_3$ அல்லது KNO_3) ஆக்சிஜனேற்றமடையும் நைட்ரைட்டை ($NaNO_2$ அல்லது KNO_3) சேர்த்து $MnO(OH)_2$-ஐ H_2SO_4-இல் கரைக்க வேண்டும். சல்பூரிக் அமிலத்திற்கு மாறாக ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் $MnO(OH)_2$-ஐ கரைக்கிறது (சூடுபடுத்தும்போது); இங்கு Cl^- அயனிகள் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியாயுள்ளது; Cl_2-ஆக ஏற்றமடைகின்றன.

$$MnO(OH)_2 + 4HCl = MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2 \uparrow$$

2. அம்மோனியா NH_4OH, எரிகாரங்களைப்போல் Mn^{++} அயனியை வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. இருப்பினும் வினையினால் NH_4^+ அயனிகள் தோன்றுவதால் வீழ்படிவடைதல் முழுமையாயிருப்பதில்லை:

$$Mn^{++} + 2NH_4OH \rightleftarrows \downarrow Mn(OH)_2 + 2NH_4^+$$

இதன் விளைவாக கரைசலின் pH 10·3-க்கு குறைவாகிறது (மாங்கனீஸ் ஹைட்ராக்சைடு முழுமையாக வீழ்படிவடைவதற்கு தேவைப்படும் pH). போதுமான NH_4Cl-ஐ சேர்த்தால் $Mn(OH)_2$ வீழ்படிவடையாதிருக்கும் அளவுக்கு pH குறைகிறது. $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ ஆகியவற்றின் வினைகள் ஒத்தவை என்பது நினைவிருக்

---

* இங்கு நிகழும் எலக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி முறை

$$O_2^{--} - 2e = O_2$$

$$Mn^{+IV} + 2e = Mn^{++}$$

கலாம். அம்மோனியாவும் அம்மோனியம் உப்பும் கொண்ட கலவை Mn^{++} அயனியுடன் வினைப்படுவதைக் கொண்டு Mn^{++}-ஐ Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++} ஆகியவற்றிலிருந்து பிரிக்கலாம். இந்த அயனிகள் அத்தகைய கலவையால் கிட்டத்தட்ட முழுமையாக வீழ்படிவடைந்து $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ ஆகியவற்றை கொடுக்கின்றன. இருப்பினும் இப்பிரித்தல் அவ்வளவு சரியா யில்லை. ஏனென்றால் அம்மோனியா சேர்ந்த கரைசலில் Mn^{++} வளிமண்டல ஆக்சிஜனால் நான்கிணைதிறன் மாங்கனீசாக சீராக ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து பின்னர் $MnO(OH)_2$-ஆக வீழ்படி வடைகிறது.

3. கார உலோகங்களின் கார்பனேட்டுகளும் அம்மோனியம் கார்பனேட்டும் அமிலத்தில் கரையும் $MnCO_3$ வெண்ணிற வீழ்படி வைக் கொடுக்கின்றன.

4. டைசோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட், Na_2HPO_4, கனிம அமிலங்களிலும், அசிட்டிக் அமிலத்திலும் கரையும் $Mn_3(PO_4)_2$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது (Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++} -லிருந்து வேறுபட்டுள்ளமை).

5. Mn^{++}-ஐ MnO_4^--ஆக பல வினைபொருள்களால் ஆக்சிஜ னேற்றமடையச் செய்வது Mn^{++}-அயனியை கண்டறிவதில் முக்கிய மானதாகும்.

(அ) **PbO_2-ஆல் ஆக்சிஜனேற்றமடைதல்** : சிறிதளவு PbO_2 (அல்லது Pb_3O_4) தூளை ஒரு சோதனைக் குழாயில் எடுத்துக் கொண்டு HNO_3-ஐ (ஒ. அ. 1·2) சேர்த்து கொதிக்கும்வரை கவன மாக சூடு செய். அப்போது சோதனைக் குழாயை சீராக குலுக்க வேண்டும் (திரவம் தெறிக்கலாம்). PbO_2-ஐ படியவிட்டு தெளி வான கரைசல் ஊதா நிறமாக மாறியுள்ளதா என்று நோக்கு. நிறம் ஏதும் இல்லையென்றால் Mn^{++}-க்கு சோதிக்க வேண்டிய கரைசலை சிறிதளவு (ஒரு சொட்டு) சேர்த்து மீண்டும் சூடு செய். Cl^- அயனிகளற்ற $MnSO_4$, அல்லது $Mn(NO_3)_2$-ஐ இங்கு பயன் படுத்தலாம். Mn^{++} அயனி தனிச் சிறப்புள்ள கருஞ்சிவப்பு—ஊதா நிற பெர்மாங்கனிக் அமிலமாக ஆக்சிஜனேற்றமடைகிறது.*

$$2Mn(NO_3)_2+5PbO_2+6HNO_3=2HMnO_4+5Pb(NO_3)_2+2H_2O$$

* ஊதா நிறம் இலேசாயிருந்தால் இன்னும் 1–2 சொட்டுகள் மாங்கனீஸ் உப்புகரைசலைச் சேர்த்து மீண்டும் சூடு செய்.

அல்லது

$$2Mn^{++} + 5PbO_2 + 4H^{+} = 2MnO_4^{-} + 5Pb^{++} + 2H_2O$$

இங்கு பயன்படும் ஆக்சிஜனேற்றி PbO_2 அல்லது சரியாக சொல்வதென்றால் நான்கிணைதிறன் லெட் என்பதை மேற்காணும் சமன்பாடு காட்டுகிறது. இந்த நான்கிணைதிறன் லெட் ஈரிணை திறன் நிலைக்கு ஒடுக்கமடைகிறது.

இதிலும் அடுத்த வினையிலும் மிகச் சிறிய அளவு மாங்கனீஸ் II-ஐ சேர்க்க வேண்டும். ஏனென்றால் மிகையாயிருக்கும்போது தோன்றுகின்ற MnO_4^{-} அயனி $MnO(OH)_2$-ஆக ஒடுக்கமடைகிறது.*

$$2MnO_4^{-} + 3Mn^{++} + 7H_2O = 5MnO(OH)_2 + 4H^{+}$$

இதைச் சோதனை மூலம் நிரூபிக்க இன்னும் 1—2 மி. லி. மாங்கனீஸ் II கரைசலை ஊதா கரைசலுடன் சேர்த்து மீண்டும் சூடு செய். நிறம் நிலைத்திருக்கிறதா? அதே காரணத்திற்காக கரைசலில் எந்த ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியும், குறிப்பாக Cl^{-} அயனிகள் இருக்கக்கூடாது. ஏனென்றால் பிந்தியவை MnO_4^{-}-ஐ $MnO(OH)_2$ ஆக அல்லது Mn^{++}-ஆகக்கூட ஒடுக்கிவிடும்.

$$2MnO_4^{-} + 16H^{+} + 10Cl^{-} = 2Mn^{++} + 8H_2O + 5Cl_2 \uparrow$$

(ஆ) அம்மோனியம் பெர்சல்பேட்டால், $(NH_4)_2S_2O_8$ ஆக்சிஜனேற்றம் : இந்த வினை Ag^{+} அயனிகள் முன்னிலையில் (வினைவேக மாற்றியாக) நிகழ்கிறது: வினை

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

அல்லது

$$2Mn^{++} + 5S_2O_8^{--} + 8H_2O = 2MnO_4^{-} + 10SO_4^{--} + 16H^{+}$$

* எலக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி முறை

$$Mn^{++} - 2e = Mn^{+IV} \quad | \quad 3$$
$$Mn^{+VII} + 3e = Mn^{+IV} \quad | \quad 2$$

Ag^{+} இல்லாதிருந்தால் அல்லது மிகையாக Mn^{++} அயனிகள் இருந்தால் MnO_4^{-}-க்கு பதிலாக $MnO(OH)_2$-இன் பழுப்பு நிற வீழ்படிவு உண்டாகிறது. இச் சோதனையை நிகழ்த்த 1—2 மி. லி. $(NH_4)_2S_2O_8$ கரைசலுக்கு சிறிதளவு 2N H_2SO_4-ம் (அல்லது HNO_3) தொடர்ந்து சில சொட்டுகள் சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலையும் சேர்த்து சூடாக்கு. Cl^{-} அயனிகள் நீங்கிய Mn^{++}-க்கு சோதிக்க வேண்டிய மிக மிக சிறிய அளவில் எடுத்து சூடுபடுத்தப் பட்ட ஆக்சிஜனேற்ற கலவைக்கு சேர்த்து கலக்கு. ஊதா நிறம் மங்கலாயிருந்தால் இன்னும் சிறிது மாங்கனீஸ் கரைசலை சேர். அதற்குப் பதில் பழுப்பு நிற $MnO(OH)_2$ வீழ்படிவானால் Mn^{++} அயனி செறிவு மிக அதிகமாயுள்ளது* என்று பொருள். அத்தறுவாயில் மாங்கனீஸ் கரைசலை பல மடங்கு நீருடன் விளாவி சோதனையை திரும்பச் செய்.

$(NH_4)_2S_2O_8$-ஆல் Cr^{+++}-மும் $Cr_2O_7^{--}$-ஆக ஆக்சிஜனேற்றமடைவதால் Mn^{++}-டன் Cr^{+++}-ஐ கண்டறியவும் இச் சோதனையைப் பயன்படுத்தலாம். மேலே காட்டியுள்ளதுபோல் Mn^{++}-க்கு சோதனை செய்து சுமார் 1 மி. லி. அறிய வேண்டிய கரைசலை அதே சோதனைக் குழாயிற்கு சேர்த்து மீண்டும் சூடுசெய். வீழ்படிவடைந்த $MnO(OH)_2$-ஐ வடிகட்டு, வடிநீரைக் குளிர்வித்து H_2CrO_6-ஆக மாற்றி $Cr_2O_7^{--}$-க்கு சோதனை செய்.

(இ) சோடியம் பிஸ்மத்தேட்டால், $NaBiO_3$** ஆக்சிஜனேற்றம்: இதற்கான சமன்பாட்டை பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.

$$2Mn(NO_3)_2 + 5NaBiO_3 + 16HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 5NaNO_3 + 7H_2O$$

அல்லது

$$2Mn^{++} + 5NaBiO_3 + 14H^{+} = 2MnO_4^{-} + 5Bi^{+++} + 5Na^{+} + 7H_2O$$

மேலாராய்ந்த வினைகளுக்கு மாறாக இவ்வினை குளிர்ந்த நிலையிலேயே நடைபெறுகிறது. எனவே மிகையான மாங்கனீஸ் II

* ஆக்சிஜன் ஒடுக்கி ஏதும் கரைசலில் இல்லாமலிருந்தால்.

** ஒரு பிஸ்மத் உப்பை சோடியம் பெராக்ஸைடுடன் உருக்கி இவ்வினைப் பொருளைப் பெறலாம். PbO_2-டன் நிகழ்த்தும் வினையைப் போல் வினைப் பொருளின் தூய்மையை தகுந்த வெற்றுச் சோதனையால் சரிபார்த்துக் கொள்ளவேண்டும்.

உப்புகளும் சிறிதளவு குளோரைடுகளும் குறுக்கிடுவதில்லை. மற்ற எந்த ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியும் இருக்கக்கூடாது.

இச்சோதனையை நிகழ்த்த 1—2 மி. லி. குளிர்ந்த நீர்த்த HNO_3-ஐ ஒரு சோதனைக் குழாயில் எடுத்துக்கொண்டு மாங்கனீஸ் (II) உப்புகரைசல் சில சொட்டுகளையும் சிறிதளவு $NaBiO_3$ தூளையும் சேர். கலக்கு. மிகையான வினைப்பொருளை படியச்செய், கரைசலின் ஊதா நிறத்தைக் காண்.

இவ்வினைகளில் தோன்றும் பெர்மாங்கனிக் அமிலம் $HMnO_4$ ஒரு சிறந்த ஆக்சிஜனேற்றி. இது பல ஒடுக்கிகளை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யும். அமிலக் கரைசலில் Mn^{VII} ஒடுக்கமடைந்து Mn^{II}-ஐ கொடுக்கிறது, அதாவது Mn^{++} அயனிகள், கார அல்லது நடு நிலைக்கரைசலில் பெர்மாங்கனேற்றால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யும் போது Mn^{VII} ஒடுக்கமடைந்து Mn^{IV} தோன்றும். ஆனால் பழுப்பு நிற $MnO(OH)_2$-ஆக வீழ்படிவடைகிறது.

MnO_4^- அயனியின் சில ஆக்சிஜனேற்ற வினைகளைச் சோதனைகள் மூலம் ஆராய்க; H_2SO_4-ஆல் அமிலத்தன்மை அடைந்த ஒரு ஃபெரஸ் உப்புகரைசலுக்கு நீர்த்த பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர்த்து அதன் நிறம் மறைவதை நோக்கு. சமன்பாடு :

$$5Fe^{++} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O$$

H_2SO_4-ஆல் அமிலத் தன்மையடைந்த கிட்டத்தட்ட கொதிக்கும் நிலையிலுள்ள ஆக்சாலிக் அமிலம் அல்லது அதனுடைய உப்புகளின் கரைசல்களும் $KMnO_4$-ஐ நிறமற்றதாக்கு கின்றன.

$$5C_2O_4^{--} + 2MnO_4 + 16H^+ = 2Mn^{++} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

இந்த இரு வினைகளும் பருமனறி பகுப்பாய்வில் பயன்படு கின்றன.

இத்தறுவாயில் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியாக செயல்படும் ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடும், H_2O_2 , MnO_4^- அயனிகளை ஒடுக்கி Mn^{++} எதிர் அயனிகளாக மாற்றுகின்றன. சமன்பாடு :

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ = 2Mn^{++} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$$

6. பென்சிடீன், $C_{12}H_8(NH_2)_2$ மாங்கனீஸ் (IV) சேர்மங்களால் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து நீல நிற விளைபொருள்களை கொடுக்கிறது. இச்சோதனையை சொட்டுமுறையால் எளிதில் நிகழ்த்தலாம்.

ஒரு சொட்டு மாங்கனீஸ் (II) உப்புகரைசலை வடிதாள் துண்டு ஒன்றின் மேல் வைத்து அம்மோனியா புகையுடன் வினைப் படுத்து. தோன்றிய $Mn(OH)_2$ வளிமண்டல ஆக்சிஜனால் விரைவில் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து $MnO(OH)_2$ பழுப்பு பொட்டாக தோன்றுகிறது. இப்பொட்டிற்கு ஒரு சொட்டு பென்சிடீன் அசிட்டேட்டை சேர்த்தால் $MnO(OH)_2$-ஆல் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து நீல நிற* பொட்டு உண்டாகிறது (CrO_4^{--}-இன் வினையுடன் இதை ஒப்பிடு). இச் சோதனை 0·15 μg Mn^{++}-ஐ கண்டறியும். விளாவுதல் எல்லை 1:330,000.

மிகுதியான அளவு CO^{++} முன்னிலையில் Mn^{++} இல்லையென்றால் இலேசான நீல நிறம் தோன்றுகிறது. இதைத் தவிர்க்க அம்மோனியாவை சேர்க்குமுன்பு தாளின் மீதுள்ள பொட்டுடன் ஒரு பொட்டு அம்மோனியம் குளோரைடு கரைசலை சேர்.

வெள்ளி குளோரைடு, AgCl, உலோக வெள்ளியாக Mn^{++} அயனிகளால் ஒடுக்கமடைகிறது. இதையும் பொட்டுச் சோதனையாக நிகழ்த்தலாம்.

ஒரு தாளின்மீது ஒரு சொட்டு HCl கரைசலை வை. சில்வர் உப்புக் கரைசல் உள்ள நுண்துளைக் குழாயினால் ஈரப் பொட்டின் நடுப் பகுதியைத் தொடு. தாளின்மீது AgCl வீழ்படிவு உண்டாகிறது. எவ்வளவு நீர் கொள்ளுமோ அவ்வளவு நீரை நுண்துளை விசைகளால் கொண்டுள்ள நுண்துளை குழாயை பொட்டின் நடுவில் வைத்து வீழ்படிவை நன்கு கழுவு. முதலில் இருந்ததை

---

* $MnO(OH)_2$, பென்சிடீன் ஆகியவற்றிடை நிகழும் வினையை பின்வரும் சமன்பாடுகளால் குறிப்பிடலாம்.

$$C_{12}H_8(NH_2)_2+MnO(OH)_2+2CH_3COOH=C_{12}H_8(NH)_2+Mn(CH_3COO)_2+3H_2O$$

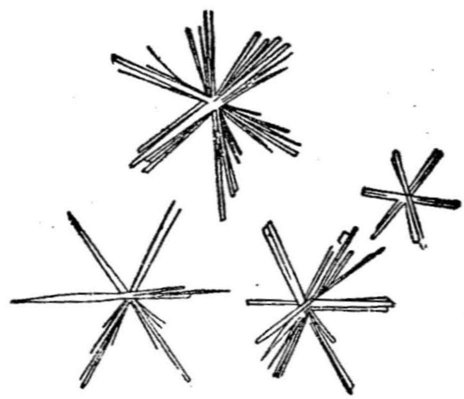
$$C_{12}H_8(NH)_2+C_{12}H_8(NH)_2=C_{12}H_8(NH)_2—C_{12}H_8+(NH_2)_2$$

முதல் படியில் $—NH_2$ (அமினோ) தொகுதிகள் (பென்சிடீனுடையவை) இமினோ தொகுதிகளாக $=NH$ ஆக்சிஜனேற்றமடைகின்றன. இரண்டாவது படியில் வினைபொருளின் ஒரு மூலக்கூறு $C_{12}H_8(NH)_2$ மற்றொரு பென்சிடீன் மூலக்கூறுடன் சேர்ந்து நீல நிற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

விட 2—3 மடங்கு அகலம் பொட்டு பெரிதாகும்வரை அதை அங்கேயே வைத்திரு*, கழுவிய வீழ்படிவை ஒரு சொட்டு Mn^{++} -க்கு சோதிக்கவேண்டிய கரைசலால் ஈரமாக்கி ஒரு சொட்டு அடர் NaOH-ஐ சேர். Mn^{++} இருந்தால் AgCl ஒடுக்கமடைந்து உலோக சில்வர் உண்டாவதால் பொட்டு கருப்பாகிறது.**

$$2AgCl + Mn^{++} + 4OH^- = \downarrow 2Ag + \downarrow MnO(OH)_2 + 2Cl^- + H_2O$$

8. நுண்படிக ஆய்வுச் சோதனை : மாங்கனஸ் உப்புகரைசலுக்கு ஒரு படிகம் ஆக்சாலிக் அமிலத்தை சேர்த்தால் தனிச் சிறப்புடைய $MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$ (படம் 31) படிகங்கள் உண்டா



படம் 31. $MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$-இன் படிகங்கள்

கின்றன. கண்டறியத்தக்க குறைந்த பட்சம் 1 μg Mn^{++}. ஆக்சாலிக் அமிலத்துடன் (Zn^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} போன்ற), கனிம அமிலங்களுடன் வீழ்படிவைக் கொடுக்கும் எதிர் அயனிகள், அதிக அளவு கார உலோக உப்புகள் இவ்வினையில் குறுக்கிடுகின்றன.

---

* தேவைப்பட்டால் இச் செயல்முறையை மீண்டும் நிகழ்த்தலாம்.

** இச்சோதனை N. A. தனனேவ், I. V. தனனேவால் தோற்றுவிக்கப் பட்டது. அம்மோனியா சேர்ந்த $AgNO_3$ கரைசலே வினைப்பொருளை பயன் படுத்துவது இன்றும் உகந்ததாயிருக்கும். அதை பின்வருமாறு தயாரிக்கலாம். பூரித $AgNO_3$ கரைசலுக்கு அடர் அம்மோனியாவை தோன்றிய வீழ்படிவு மீண்டும் கரையும்வரை சேர். முதலில் சேர்த்த அளவு அம்மோனியாவை தொடர்ந்து சேர். Mn^{++}-ஐ கண்டறிவதற்கு இவ்வினைப் பொருள் பயனாகும்போது அறியப்படவேண்டிய கரைசல் ஒரு சொட்டும், வினைப்பொருள் ஒரு சொட்டும் ஒன்றன்பின் ஒன்றாக தாளின்மீது வைக்க வேண்டும்.

9. உலர்வழிச்சோதனை : (அ) மணி உண்டாதல் : போரக்ஸ் அல்லது சோடியம் அல்லது சோடியம் பாஸ்பேட் மணிகளை உண்டாக்கும் முறையால் பிளாட்டின வளையத்தில் Na_2CO_3 மணி ஒன்றை செய். $MnSO_4$ அல்லது $MnO(OH)_2$ வீழ்படிவு போன்ற மாங்கனீசுக்கு சோதிக்க வேண்டிய திண்மத்தை மணிமீது எடுத்துக் கொண்டு நன்கு சூடு செய். சில $KClO_3$ படிகங்களை மணிமீது எடுத்துக்கொண்டு இப்போது மீண்டும் கவனமாகச் சூடு செய். பச்சை (அல்லது வெளிர் நீலம்) மணி உண்டானால் மாங்கனீஸ் இருக்கிறதென்று பொருள். $MnO(OH)_2$ எடுத்துக்கொண்டால் நிகழும் வினைகள்.

$$3MnO(OH)_2 + 3Na_2CO_3 + KClO_3 = 3Na_2MnO_4 + KCl + 3H_2O\uparrow + 3CO_2\uparrow$$

தோன்றிய மாங்கனீசு சேர்மம் Na_2MnO_4 மாங்கனிக் அமிலத்தின் H_2MnO_4 உப்பு, இதில் ஆறிணைதிறன் மாங்கனீசு உள்ளது. இது ஒரு பச்சை நிற உப்பு. எனவே மணியும் அந் நிறத்தைப் பெற்றுள்ளது.

(ஆ) அரைத்தல் முறை (F. M. ஃபிளவிட்ஸ்கி) : சிறிதளவு திண்மத்தை ஒன்றிரண்டு படிகங்கள் $AgNO_3$-டனும் சிலபடிகங்கள் Na_2CO_3-டனும் சேர்த்து அரைக்க வேண்டும். $AgNO_3$ உலோக வெள்ளியாக மாங்கனீஸ் (II)-ஆல் ஒடுக்கமடைவதால் மாங்கனீஸ் இருக்கும்போது வினையின் கலவை 2–3 நிமிடங்கள் கழித்து கருப்பாகிறது.

வினையின் வேகத்தை அதிகப்படுத்த Na_2CO_3-ஐ ஒதுக்கிவிடலாம். அப்போது ஒன்று அல்லது இரண்டு $AgNO_3$ படிகங்களுடன் பொருளை அரைத்து ஒரு சொட்டு NH_4OH-டன் வினைப்படுத்த வேண்டும். கலவை உடனே கருப்பாகிறது. வினையின் சமன்பாடு:

$$MnSO_4 + AgNO_3 + 4NH_4OH = \downarrow 2Ag + \downarrow MnO(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_4NO_3 + H_2O$$

57. Zn^{++}–எதிர் அயனியின் வினைகள்

Zn^{++} அயனி நிறமற்றது.

1. கடுங்காரங்கள் (NaOH, KOH) Zn^{++} அயனிகளுடன் $Zn(OH)_2$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன. இது

காரங்கள், அமிலங்கள் இரண்டிலும் கரைகின்றன (ஈரியல்புடைமையால்), சான்றாக :

$$Zn(OH)_2 + 2\ HCl = ZnCl_2 + 2\ H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2\ NaOH = NaZnO_2 + 2\ H_2O$$

$$(H_2ZnO_2)$$

Na_2ZnO_2 என்பது சோடியம் சிங்கேட். இவ்வினைகளுக்கான அயனிச் சமன்பாடுகள் :

$$Zn(OH)_2 + 2\ H^+ = Zn^{++} + 2\ H_2O$$

$$H_2ZnO_2 + 2\ OH^- = ZnO_2^{--} + 2\ H_2O$$

அலுமினேட்டுகளுக்கு மாறாக சிங்கேட்டுகள் NH_4Cl-டன் $Zn(OH)_2$ வீழ்படிவை கொடுப்பதில்லை. ஏனென்றால் சிங்க் ஹைட்ராக்சைடு அம்மோனியம் உப்புகளில் (கீழே பார்) கரைகிறது.

2. அம்மோனியா, NH_4OH, $Zn(OH)_2$-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. இது மிகையான NH_4OH -இல் (மேலும் அம்மோனியம் உப்புகளில்) சிங்க் அம்மைன் அணைவு அயனிகள் $[Zn(NH_3)_6]^{++}$ உண்டாவதால் கரைகின்றன. சான்றாக :

$$Zn(OH)_2 + 6\ NH_4OH = [Zn(NH_3)_6](OH)_2 + 6\ H_2O$$

எனவே அம்மோனியம் உப்புகளின் முன்னிலையில் Zn^{++} அயனி NH_4OH-ஆல் வீழ்படிவடைவதில்லை.

3. கார உலோக கார்பனேட்டுகளும் அம்மோனியம் கார்பனேட்டும் வேறுபடும் இயைபுள்ள அமிலங்களில் கரையக் கூடிய வெண்ணிற வீழ்படிவுகளை கொடுக்கின்றன.

4. டைசோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட், Na_2HPO_4 அமிலங்களிலும் அம்மோனியாவிலும் கரையக்கூடிய $Zn_3(PO_4)_2$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. அம்மோனியம் உப்புகளின் முன்னிலையில் குறைவாகக் கரையும் $ZnNH_4PO_4$ உப்பு வீழ்படிவடைகிறது (Mg^{++}-டன் ஒப்பிடு.)

5. ஹைட்ரஜன் சல்பைடு, H_2S, Zn^{++}-ஐ வெண்மை நிற ZnS-ஆக வீழ்படிவடையச் செய்கிறது.

$$Zn^{++} + H_2S \rightleftharpoons \downarrow ZnS + 2H^+$$

H_2S-டன் Zn^{++} அயனி வினைப்படும் முறை H_2S-ஆல் வீழ்படிவடையாத தொகுதி III-இன் மற்ற எதிர் அயனிகளிலிருந்து வேறுபட்டுள்ளது. இது தொகுதி IV எதிர் அயனிகளின் பண்புடன் ஒத்துள்ளது. Zn^{++} வீழ்படிவடைவதற்கான காரணம் ZnS-இன் கரைதிறன் பெருக்கம் தொகுதி III-இன் மற்ற சல்பைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களைவிட குறைவாக உள்ளது. pH 2-க்கு குறைவாக இல்லாமலிருந்தால் அமிலக் கரைசல்களில்கூட Zn^{++}-ஐ கிட்டத்தட்ட முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்யலாம் என்பதை கணக்கீடுகளும் சோதனைகளும் காட்டுகின்றன.

தொகுதி III-இன் மற்ற எதிர் அயனிகளின் முன்னிலையில் (மேலும் தொகுதிகள் II, I) $pH = 2$ உள்ளபோது H_2S-டன் வினைப்படுத்தி Zn^{++}-ஐ கண்டறியலாம்.

இவ்வினையில் Fe^{+++}-அயனி மட்டும்தான் குறுக்கிடுகிறது, ஏனென்றால் இது H_2S-ஐ ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து சல்பரை ZnS போன்ற வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. ஆனால் கரைசலில் MnO_4^-, $Cr_2O_7^{--}$ அயனிகள் ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு போன்ற மற்ற ஆக்சிஜனேற்றிகள் இருக்கக்கூடாது.

எதிர் அயனிகளுக்கான முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் தொகுதிகள் IV, V எதிர் அயனிகளை அமிலக் கரைசலில் ($pH = 0.5$-இல்) ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்த பின் தொகுதி III-ஐ பகுப்பாயலாம். இப்படியில் Fe^{+++}, Fe^{++}-ஆக ஒடுக்கமடைகிறது, இது Zn^{++}-ஐ கண்டறிவதில் குறுக்கிடுவதில்லை. தொகுதிகள் IV, V-ஆகியவற்றை பிரித்த பின்பு கரைசலின் pH-ஐ 0.5-லிருந்து 2-க்கு உயர்த்தி H_2S-ஐ இதன் மூலம் செலுத்தினால் அமிலங்களில் கரையும் ZnS வெண்ணிற வீழ்படிவு உண்டானால் அது Zn^{++} இருப்பதை குறிக்கிறது. இங்கு H^+ அயனி செறிவு 0.3 லிருந்து 0.01 கி. அயனி/லிட்டர்-க்கு குறைகிறது. pH-ஐ 2-க்கு சரி செய்வதற்கு எளிய முறை ஃபார்மேட் தாங்கல் கலவையை $HCOOH + HCOONH_4$ சேர்ப்பதாகும், அதாவது தனி ஃபார்மிக் அமிலம், பார்மேட் ஆகியவைகளை தகுந்த செறிவுகளில் கொண்ட கலவையாகும்.

தொகுதிகள் IV, V இல்லாதிருந்தால் கரைசலை $CaCO_3$ தூளுடன் கலக்கி குறுக்கிடும் Fe^{+++} அயனிகளை எளிதில் நீக்கி விடலாம். கரைசலிலுள்ள அமிலங்களை இது நடுநிலைப்படுத்தி pH-ஐ சுமார் 5-க்கு உயர்த்துகிறது. $Fe(OH)_3$ pH = 3.5 (அட்டவணை 10) உள்ளபோதே முழுமையாக வீழ்படிவடைவதால் Fe^{+++} அயனிகள் நீக்கப்படுகின்றன. $Fe(OH)_3$-டன் $Al(OH)_3$-ம் (அரைகுறையாக) $Cr(OH)_3$-ம் வீழ்படிவடைகின்றன. மாறாக Zn^{++} அயனிகள் முழுவதும் கரைசலில் உள்ளன. ஏனென்றால் $Zn(OH)_2$ pH = 6.5-இல் தான் வீழ்படிவடையத் தொடங்குகிறது. $CaCO_3$-டன் நிகழ்த்தும் வினை குளிர்ந்த நிலையில் நடைபெற வேண்டும் என்பது நினைவில் இருக்கவேண்டும். ஏனென்றால் சூடு படுத்துவதால் இவ்வுப்பின் நீராற்பகுப்பு $Zn(HO)_2$-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்யும் அளவுக்கு அதிகரிக்கிறது.

வீழ்படிவடைந்த ஹைட்ராக்சைடுகளையும் மிகையான $CaCO_3$-ஐயும் நீக்கிய பிறகு வடிநீரைக்கொண்டு ஹைட்ரஜன் சல்பைடினால் pH = 2-இல் Zn^{++}-க்கு சோதனை செய்யப்படுகிறது. pH-ஐ இம்மதிப்பிற்கு சரி செய்ய மேலே விவரிக்கப்பட்டுள்ளது போல் தயாரிக்கப்பட்ட கிட்டத்தட்ட நடுநிலையாயுள்ள கரைசலுக்கு ஃபார்மேட் தாங்கல் கலவையை சேர்ப்பது மட்டுமல்லாமல், சரியாக அதன் கன அளவில் 4-இல் 1 பங்கு 0.05 N HCl-ஐ சேர்க்கவேண்டும். இது HCl கரைசலின் செறிவை 5 மடங்கு குறைத்து pH = 2 உள்ள 0.01 N கரைசல் உண்டாகிறது.

இவ்வினையால் Zn^{++}-ஐ பின்ன முறையால் கண்டறிவது தொகுதி III பகுப்பாய்வு விரிவுரையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. இதை கவனமாகச் செய்தால் முடிவுகள் நம்பத்தகுந்தனவாக உள்ளன.

6. பொட்டாசியம் ஃபெரோசயனைடு, $K_4[Fe(CN)_6]$, Zn^{++} அயனிகளுடன் வெண்ணிற வீழ்படிவாக பொட்டாசியம், சிங்க் ஆகியவற்றின் இரட்டை ஃபெரோசயனைடை கொடுக்கிறது; இது காரங்களில் கரைகிறது.

$$3ZnSO_4 + 2K_4[Fe(CN)_6] = \downarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_3 + 3K_2SO_4$$

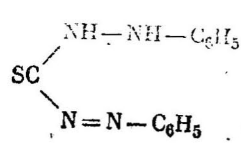
$$3Zn^{++} + 2K^+ + 2[Fe(CN)_6]^{----} = \downarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$$

இவ்வினையில் Zn^{++}, $K_4[Fe(CN)_6]$-டன் வீழ்படிவை கொடுக்காத Al^{+++}-லிருந்து வேறுபட்டுள்ளது.

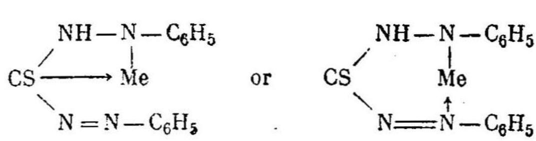
7. பொட்டாசியம் ஃபெரிசயனைடு, $K_3[Fe(CN)_6]$, Zn^{++} அயனிகளுடன் HCl, NH_4OH ஆகியவற்றில் கரையக்கூடிய சிங்க்ஃபெரிசயனைடை பழுப்பு—மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது.

8. டைதிசோன்* (Dithizone): இதனுடைய குளோரோஃபாம் ($CHCl_3$) அல்லது கார்பன் டெட்ரகுளோரைடு (CCl_4) கரைசல் Zn^{++} அயனிகளுடன் ஆழ்ந்த சிவப்பு நிற உள்ளணைவு உப்பை கொடுக்கிறது. மற்ற தனிமங்களின் இதையொத்த சேர்மங்களிலிருந்து (டைதிசொனேட்டுகள்) இது மாறுபட்டுள்ளது. இவ்வுப்பு காரக் கரைசல்களில் நீர் அடுக்கு, $CHCl_3$ அல்லது CCl_4 அடுக்கு ஆகிய இரண்டிற்கும் நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. தொகுதி III-இன் எல்லா எதிர் அயனிகள் உட்பட மற்ற எதிர் அயனிகள் முன்னிலையில் Zn^{++}-ஐ பின்ன முறையால் கண்டறிய இவ்வினை பயன்படுகிறது. மிகத் தகுந்த செய்முறை பின்வருமாறு அறியவேண்டிய கரைசல் மூன்று சொட்டுகளை ஒரு சிறிய மூசையில் எடுத்துக்கொண்டு (அல்லது கண்ணாடி அகலில்) சிறிதளவு சோடியம் பெராக்சைடுடன் Na_2O_2 வினைப்படுத்து. வீரியமிக்க வினை ஓய்ந்தவுடன் ZnO_2^{--}, AlO_2^{--}, CrO_4^{--} அயனிகளும், மிகையான NaOH-ம், வீழ்படிவடைந்த ஹைட்ராக்சைடுகளும் கொண்ட ஒரு சொட்டுக் கரைசலை நுண்துளைக் குழாயால் எடுத்து துண்டுதாள் ஒன்றில் வை. வீழ்படிவை சுற்றி பல மி.மீ. அகலமுள்ள நீர் மண்டலம் தோன்றும் வரை நுண்துளைக்

* டைபெனில்தயோகார்பசோனின் சுருக்கப்பட்ட பெயர்



இவ்வினைப்பொருள் பல கன உலோகங்களுடன் நிறமுள்ள உள்ளணைவு உப்புகளை கொடுக்கிறது. பின்வரும் அமைப்புகள் அவைகளுக்குத் தரப்பட்டுள்ளன.



குழாயை தாளிலிருந்து எடுக்கக்கூடாது. டைதிசோன் கரைசலைக் கொண்ட நுண்துளைக் குழாயால் ஈரமான பொட்டைச் சுற்றி ஒரு வளையத்தை வரை. தனிச்சிறப்புள்ள ஆழ்ந்த சிவப்பு நிற வளையம் Zn^{++} உள்ளதை குறிப்பிடுகிறது. Zn^{++} இல்லையென்றால் டைதிசோனின் காரக் கரைசலுக்கு தனிச் சிறப்பான ஆரஞ்சு நிற வளையம் தோன்றுகிறது. இந்நிறங்களை உறுதியான முறையில் வேறுபடுத்தி அறிய ஒரு சொட்டு NaOH-ஐ பொட்டின் பக்கத்தில் வை. அதனுடன் ஒரு சொட்டு டைதிசோன் கரைசலை சேர்த்து வினைப்படுத்து*. இச் சோதனையை முன் விவரிக்கப்பட்டுள்ளதுபோல் குரோமியத்திற்கான பென்சிடீனின் பொட்டுச் சோதனையுடன் சேர்ப்பது நலமாயிருக்கும்.

9. $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$**-இன் வினை, $COCl_2$ முன்னிலையில் 1 மி. லி. மிக நீர்த்த $COCl_2$ கரைசலை (0.02% மேல் செறிவானதல்ல) சம கன அளவு $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$-டன் சேர். சோதனைக் குழாயின் பக்கங்களை அரை நிமிடத்திற்கு கண்ணாடித் தண்டால் சுரண்டி நீல நிற வீழ்படிவு தோன்றவில்லை என்று உறுதி செய். பின்னர் 1–2 சொட்டுகள் சிங்க் உப்புகரைசலை சேர்த்து மீண்டும் கண்ணாடித் தண்டால் அரை நிமிடத்திற்கு மேல் தேய். நீல நிற $CO[Hg(CNS)_4]$, $Zn[Hg(CNS)_4]$ ஆகியவற்றை கொண்ட வீழ்படிவு துரிதமாக தோன்றுகிறது. சமன்பாடுகள்:

$$COCl_2+(NH_4)_2[Hg(CNS)_4 = \downarrow CO[Hg(CNS)_4]+2NH_4Cl$$

$$ZnSO_4+(NH_4)_2[Hg(CNS)_4] = \downarrow Zn[Hg(CNS)_4]+(NH_4)_2SO_4$$

சிங்க் அயனி கொடுக்கும் $Zn[Hg(CNS)_4]$ வெண்ணிற வீழ்படிவு நீல நிற $CO[Hg(CNS)_4]$ வீழ்படிவு உண்டாவதை துரிதப்படுத்துகிறது. $Zn[Hg(CNS)_4]$ இல்லையென்றால் (மிகத் தெவிட்டிய கரைசல் தோன்றுவதால்) பல மணி நேரங்களானாலும் நீல நிற வீழ்படிவு தோன்றாது. இந்த இரு சேர்மங்களின் கலப்பு படிகங்கள் தோன்றுகின்றன. Zn^{++}-இன் அளவைப் பொருத்து அதன் நிறம் வெளிர் அல்லது ஆழ்ந்த நீல நிறமாக உள்ளது. Zn^{++} இல்லாதிருந்தால் கூட கோபால்ட் உப்பின் செறிவு மிகவும்

---

* L. M. ஓர்லோவால் (L. M. Orlova) இச்சோதனை முறை தோற்றுவிக்கப்பட்டது.

** இவ்வினைப்பொருள் அம்மோனியம் டெட்ரதயோசயனடோ மெர்குரேட்.

அதிகமாயிருந்தால் $CO[Hg(CNS)_4]$ மிகத் துரிதமாக வீழ்படி வடைகிறது என்பதை நினைவில் கொள்ளவேண்டும். எனவே $COCl_2$-இன் கரைசல்களுடைய செறிவு 0.02%க்கு மேலிருக்கக் கூடாது.

கரைசலில் கணிசமான அளவு CO^{++} இருந்தால் சோதனையில் குறுக்கிடும் என்பது தெளிவானதே. $(NH_4)_2$ $[Hg(CNS)_4]$-டன் Ni^{++}, Fe^{++} அயனிகள் பச்சை நிற வீழ்படிவை கொடுப்பதால் இவைகளும் குறுக்கிடுகின்றன. Fe^{+++} அயனிகளிருந்தால் கருஞ் சிவப்பு ஊதா நிற வீழ்படிவு தோன்றுகிறது மேலும் ஃபெரிக் தயோசயனேட்டின் $Fe(CNS)_3$-இன் ஆழ்ந்த நிறம் வீழ்படிவின் நிறத்தை மறைத்துவிடுகிறது. இச்சிக்கல்களை தவிர்க்க NaF அல்லது NH_4F-ஐ சேர்த்து Fe^{+++}-ஐ $[Fe F_6]^{---}$ அணைவாக மாற்றி விடலாம்.

இச்சோதனையை செறிவு மிகுந்த அமிலக் கரைசலில் நிகழ்த்த இயலாது என்பதை மனதில் கொள்ள வேண்டும். ஏனென்றால் $Zn[Hg(CNS)_4]$ வீழ்படிவு அடர் அமிலங்களில் கரைகிறது. வினைப் பொருளைப் போல் $(NH_4)_2$ $[Hg(CNS)_4]$ வீழ்படிவும் காரங்களால் சிதைந்து மஞ்சள் நிற HgO-ஐ வீழ்படிவைக் கொடுக்கிறது. எனவே இச் சோதனையை செறிவு குறைந்த அல்லது மிதமான செறிவுள்ள அமிலக் கரைசலில் (அமிலத்தின் செறிவு 0·5 N-க்கு அதிகமாயிருக்கக்கூடாது) நிகழ்த்த வேண்டும்.

10. மெத்தில் வயலட்டுடன் வினை : சிங்க் உப்பின் நடுநிலை யான அல்லது இலேசான அமிலக் கரைசல் NH_4CNS முன்னிலையில் மெத்தில் வயலட் எனப்படும் கரிம சாயப் பொருளுடன் நுண்ணிய உப்புப் படிகங்களை தொங்கலாகக் கொடுக்கிறது. சாயத்தின் எதிர் அயனியும் $[Zn(CNS)_4]^{--}$ அணைவு நேர் அயனியும் சேர்ந்து இப்படிகங்களைக் கொடுக்கின்றன. வெளிவிடப்படும் ஒளியால் தொங்கலானது ஊதா நிறமாகிறது.

இச் சோதனையைப் பின்வருமாறு செய்தால் இன்னும் சிறப்பா யிருக்கும். 2 மி. லி. நீருக்கு பூரித டார்ட்டாரிக் அமிலக் கரைசல்* 5 சொட்டுகளை சேர். இத்துடன் 1 சொட்டு HCl (ஒ. அ. 1.12), 2 சொட்டுகள் 20% NH_4CNS கரைசல், 1 சொட்டு 0·06%

---

* குறுக்கிடும் எதிர் அயனிகள் சிலவற்றுடன் அணைவுகளை உண்டாக்க.

மெத்தில் வயலட் கரைசல்* ஆகியவற்றை சேர். கரைசல் நீல—பச்சை நிறத்தை (H^+ அயனிகள் இருப்பதால்) அடைகிறது. அதை இரு பகுதிகளாகப் பிரி. ஒன்றை ஒப்பிடுவதற்கு வைத்துக் கொள். மற்றொரு பகுதிக்கு Zn^{++}-க்கு சோதிக்க வேண்டிய கரைசலை 1—2 சொட்டுகள் சேர்த்து குலுக்கு. நிறம் ஊதாவாக மாறினால் (சிங்க் செறிவு குறைவாயிருந்தால் நீல நிறம்) Zn^{++} உள்ளதென்று பொருள்.

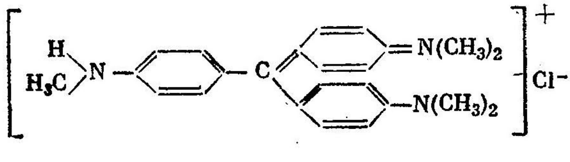
அமிலம் மிகையாக இருந்தால் சோதனை சரியாக நடைபெறாது; எனவே அமிலக் கரைசல்களை சோதனைக்கு முன்பு முடிந்த அளவிற்கு சரியாக நடுநிலைப்படுத்த வேண்டும்.

வினைபொருளின் அளவு, செறிவு பற்றிய விதிமுறைகளை சரியாக பின்பற்ற வேண்டும்; இல்லையென்றால் சோதனையின் முடிவு தவறாக இருக்கும்.

தொகுதி III எதிர் அயனிகளில் குறுக்கிடுகின்ற ஒரே அயனி Fe^{++}. இது NH_4CNS-டன் இரத்த சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. Fe^{+++} முன்னிலையில் Zn^{++}-ஐ கண்டறிய, 1 மி. லி. அறிய வேண்டிய கரைசலுடன் மிகையான NH_4OH, NH_4Cl ஆகியவற்றை சேர். இது Fe^{+++}-ஐ $Fe(OH)_3$-ஆக வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. Zn^{++}, $[Zn(NH_3)_6]^{++}$ அணைவையும் கொடுக்கிறது. இந்த அணைவு கரைசலிலுள்ளது. வீழ்படிவை வடிகட்டி நீக்கி வடிநீரை HCl-டன் இலேசாக அமிலப்படுத்து

---

* மெத்தில் வயலட் என்பது கரிம காரத்தின் ஒரு குளோரைடு. அதன் அமைப்பு

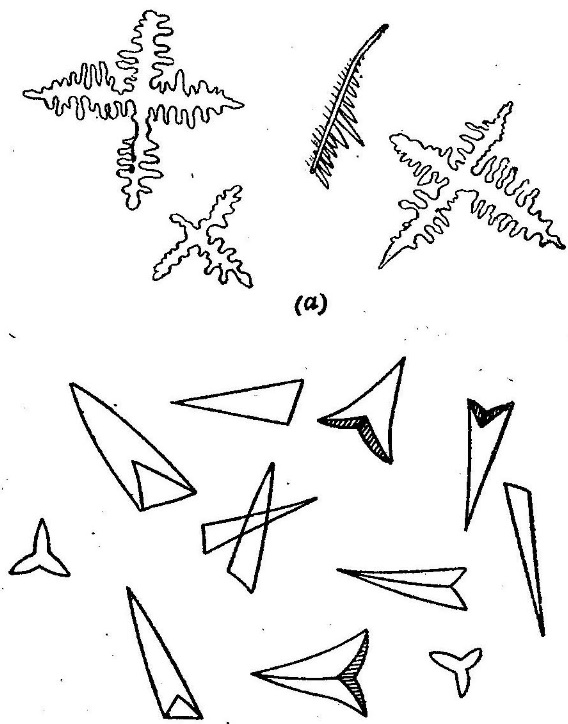


இந்த சாயத்திலிருந்துதான் ஊதா மை தயாரிக்கப்படுகிறது. இதை வினைப்பொருளாகவும் பயன்படுத்தலாம். ஒரு சொட்டு HCl-ஐயும் (ஒ. அ. 1.12) ஒரு சொட்டு மையையும் 2 மி. லி. நீருடன் சேர்த்து பெறப்படும் கரைசல் 3—4 சொட்டு (2 சொட்டுகள் அல்ல) 20% NH_4CNS கரைசலுடன் ஊதா நிறம் கொடுக்கும் அளவிற்கு (Zn^{++} இல்லாதபோது) மைக் கரைசலின் செறிவு இருக்கவேண்டும். ஊதா நிறம் 2 சொட்டால் உண்டானால் மைக்கரைசல் செறிவு மிகுந்தது, அதை நீருடன் விளாவ வேண்டும்.

(அணைவை சிதைக்க); பின்னர் மேலே காட்டியபடி வடிநீரைக் கொண்டு Zn^{++}-க்கு சோதனை செய்:

Fe^{+++}-ஐ உலோக லெட்டுடன் சூடு செய்து Fe^{++}-ஆக ஒடுக்கலாம். ஆனால் இம்முறை மேலே விவரிக்கப்பட்டுள்ளதைவிட குறைவாக நம்பத்தக்கது.

11. நுண்படிக ஆய்வு சோதனை : CH_3COOH-ஆல் அமிலத் தன்மை அடைந்த ஒரு சொட்டு சிங்க் உப்புகரைசலுக்கு ஒரு சொட்டு $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$-ஐ கண்ணடித் தட்டின்மேல்



படம் 32. $Zn[Hg(CNS)_4]$-இன் படிகங்கள்

சேர்த்து உண்டாகும் $Zn[Hg(CNS)_4]$ படிகங்களை நுண்நோக்கியால் பார். படிகங்கள் தனிச்சிறப்புடைய சிலுவைக்குறி போன்றும் மரம்போன்ற வரைத்தடம் கொண்டும் உள்ளன. (படம் 32a)

நீர்த்த சிங்க் உப்புக் கரைசல்களிலிருந்தும், கனிம அமிலங்களால் அமிலத் தன்மை பெற்ற கரைசல்களிலிருந்தும் தோன்றும் படிகங்கள் ஒழுங்கற்ற முக்கோண வடிவங்களையும், அப்புபோன்ற வடிவத்தையும் கொண்டுள்ளன (படம் 32,b). கண்ணாடித் தட்டில் அத்தகைய கரைசலை ஒரு சொட்டு எடுத்து முதலில் ஆவியாக்க வேண்டும். எஞ்சியுள்ள உலர்ந்த திண்மத்தை குளிர்வித்து ஒரு சொட்டு வினைப்பொருளுடன் வினைப்படுத்த வேண்டும்.

இச்சோதனை 0·1 μg Zn^{++}-ஐ கண்டறிகிறது. விளாவுதல் எல்லை 1 : 10,000.

12. உலர் வழிச் சோதனை : வடிதாள் துண்டு ஒன்றை சிங்க் உப்புகரைசலாலும் $CO(NO_3)_2$ கரைசலாலும் ஈரமாக்கு. உலர்த்தி அந்த தாளை எரி. கோபால்ட் சிங்கேட் (ரின்மென் பச்சை) உண்டாவதால் சாம்பல் பச்சையாயுள்ளது. சமன்பாடு

$$Zn(NO_3)_2+Co(NO_3)_2=COZnO_2+4NO_2\uparrow+O_2\uparrow$$

58. Co^{++} எதிர் அயனியின் வினைகள்

நீரற்ற கோபால்ட் உப்புகள் நீலமாயுள்ளன. படிக ஹைட்ரேட்டுகளும் கோபால்ட் உப்புகளின் நீர்த்த கரைசல்களும் ஊதா நிறமாயுள்ளன. இந்நிறம் நீரேற்றமடைந்த அயனிகளால் $[CO(OH_2)_6]^{++}$ ஏற்படுவதாகும. கரைசலை ஆவியாக்கினாலும் ஆல்கஹால், அடர் HCl முதலிய நீர் நீக்கும் பொருள்களுடன் வினைப்படுத்துவதாலும் இளஞ்சிவப்பு நிறமாயுள்ளவை நீல நிறமாகின்றன. இதற்குக் காரணம் அணைவு அயனிகள் நீர்நீக்கம் அடைவதும், நீர்மூலக்கூறுகள் மற்ற ஈதல் தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்யப்படுவதும் ஆகும்; சான்றாக:

$$[Co(OH_2)_6]Cl_2 \longrightarrow [Co(OH_2)_4Cl_2]+2H_2O$$

இளஞ்சிவப்பு நீலம்

1. கடுங்காரங்கள் (NaOH, KOH), Co^{++} அயனிகளுடன் நீலநிற உப்புகளை வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன:

$$Co^{++}+Cl^-+OH^- = \downarrow Co\left\langle \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}\right.$$

மேலும் காரத்தை சேர்த்து சூடு செய்தால் இவ்வீழ்படிவு இளஞ்சிவப்பு நிற கோபால்ட் (II)ஹைட்ராக்சைடாக மாறுகிறது

$$CoOHCl + OH^- = \downarrow Co(OH)_2 + Cl^-$$

இந்த $Co(OH)_2$ வீழ்படிவு காற்றில் படிப்படியாக பழுப்பு நிறமாக மாறி கோபால்ட் (III) ஹைட்ராக்சைடை கொடுக்கிறது.

$$4\,Co(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,Co(OH)_3$$

கோபால்ட் உப்புகரைசலுடன் காரத்தையும் ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடையும் சேர்த்தால் ஆழ்ந்த பழுப்புநிற $Co(OH)_3$ வீழ்படிவு உடனே உண்டாகிறது.

$$2\,Co^{++} + 4\,OH^- + H_2O_2 = \downarrow 2\,Co(OH)_3$$

இவ்வீழ்படிவு H_2SO_4-இல் கரையாது. ஆனால் சல்பூரிக் அமிலம் H_2O_2 அல்லது $NaNO_2$ கலவைகளில் கரைகிறது. இவை Co^{III}-ஐ Co^{II}-ஆக அமிலக் கரைசலில் ஒடுக்குகின்றன (Mn-டன் ஒப்பிடு).

2. அம்மோனியா, NH_4OH நீல நிற கார உப்பை வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. மிகையான NH_4OH அல்லது அம்மோனியம் உப்புகளின் முன்னிலையில் இவ்வுப்பு கரைந்து அழுக்கு மஞ்சள் நிறத்தில்* ஒரு அணைவுச் சேர்மத்தை கொடுக்கிறது. *

$$CoOH{\cdot}Cl + 7NH_4OH = [Co(NH_3)_6](OH)_2 + NH_4Cl + 6H_2O$$

அம்மோனியம் உப்புகளின் முன்னிலையில் அம்மோனியா Co^{++} அயனியை வீழ்படிவடையச் செய்யாது. இருப்பினும் Fe^{+++}, Al^{+++} அல்லது Cr^{+++} அயனிகள் இருந்தால் Co^{++} இவைகளுடன் அரைகுறையாக சக வீழ்படிவடைகிறது.

3. கார உலோகங்களின் கார்பனேட்டுகள் பலதிறப்பட்ட இயைபுள்ள, நீர்த்த அமிலங்கள், அம்மோனியா, அம்மோனியம் கார்பனேட் ஆகியவற்றில் கரையக்கூடிய சிவப்பு நிற கார உப்புகளை வீழ்படிவடையச் செய்கின்றன.

---

* மூவிணை திறன் கோபால்ட் அணைவு $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ தோன்றுவதால் இக்கரைசலை காற்றில் வைத்திருந்தால் படிப்படியாக சிவப்பாக மாறுகிறது. கோபால்ட் (II) உப்புகரைசலுடன் NH_4OH, H_2O_2 கலவை வினைப்படுவதால் கோபால்ட் (III)-இன் அம்மைன் அணைவு ஒன்றும் உண்டாகிறது.

4. டைசோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட், Na_2HPO_4, அமிலங் களில் கரையக்கூடிய ஊதா நிற வீழ்படிவாக $Co_3(PO_4)_2$-ஐ கொடுக் கிறது.

5. அம்மோனியம் தயோசயனேட், NH_4CNS, Co^{++} அயனி களுடன் $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ அணைவு உப்பை கொடுக்கிறது:

$$Co^{++} + 2NH_4^+ + 4CNS^- = (NH_4)_2[Co(CNS)_4]$$

கரைசலுக்கு அமைல் ஆல்கஹாலை (அல்லது அமைல் ஆல்க ஹால் ஈத்தர் கலவை) சேர்த்து குலுக்கினுல் இந்த அணைவு கரைப் பானில் கரைந்து (நீரைவிட இந்த கரைப்பான்களில் அதிகமாக கரைகிறது) கரைப்பான் அடுக்கை நீல நிறமாக்குகிறது. Co^{++} அயனிக்கான இந்த தனிச் சிறப்பு சோதனையை செய்யும்போது $[Co(CNS)_4]^{--}$ அணைவு மிகுந்த நிலைத்தன்மை பெற்றது அல்ல ($K_{நிலையில்லாமை} = 1 \times 10^{-3}$) என்பதை நினைவில் கொள்ளவேண்டும். எனவே இச்சோதனை சரியாக நடைபெறுவதற்கு மிக அதிகமாக தயோசயனேட்டை சேர்த்து இந்த அணைவு Co^{++}, CNS^- அயனி களாக பிரிகை அடைவதை குறைக்கவேண்டும். 2—3 மி.லி. பூரித NH_4CNS கரைசலையும் (சிறிது திண்ம உப்பை சேர்ப்பதும் சிறந்தது) 1—2 மி.லி. அமைல் ஆல்கஹாலையும் 0·5 மி.லி கோபால்ட் (II) உப்புகரைசலையும் சேர். Fe^{+++} அயனி NH_4CNS-டன் இரத்தச் சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுப்பதாலும், Co^{++} உண்டாக்கும் நிறத்தை மறைப்பதாலும் Fe^{+++} இங்கு குறுக்கிடுகிறது. எனவே சிவப்பு நிறம் மறையும்வரை NH_4F அல்லது NaF கரைசலை சேர்த்து Fe^{+++} அயனியை $[Fe\,F_6]^{---}$ அணைவாக மாற்றிவிட வேண்டும்.

இச் சோதனையின் நுட்பத் தன்மையை பின்வரும் செய்முறை யால் உயர்த்தலாம். அறியவேண்டிய கரைசலை இலேசாக அமிலத் தன்மை அடையச் செய்து 1—2 சொட்டுகளை (Fe^{+++} இருக்கு மாறுல் திண்ம ஃபுளூரைடை சில மில்லிகிராம்கள் சேர்த்துக் கொண்டு) பொட்டுச் சோதனைக்கான தட்டில் வைத்து 5 சொட் டுகள் பூரித NH_4CNS-டின் அசிட்டோன் கரைசலை சேர். இருக்கும் Co^{++}-டின் அளவைப் பொருத்து கரைசலின் நிறம் நீலமாகவோ பச்சையாகவோ மாறும்.

முடிவாக இச் சோதனையை செய்தித்தாள் துண்டின்மீது பொட்டுச் சோதனையாக மிக எளிதில் செய்யலாம். இக்காகிதம் லிக்னின் (lignin) எனும் பொருளை கொண்டுள்ளது. இதன் முன் னிலையில் கோபால்ட் தயோசயனேட் அணைவு நிலைத்தன்மை அதிக

மாக உள்ளதாகவும் நீரால் சிதைக்கப்படாமலும் உள்ளது முன்னமேயே பூரித NH_4CNS, NH_4F கரைசல்களால் செறிவிக்கப் பட்டு உலர்த்தப்பட்ட செய்தித்தாளை பயன்படுத்துவது இன்னும் சிறந்தது. சோதிக்கப்பட வேண்டிய கரைசலின் ஒரு சொட்டு இத்தாளில் நீலநிற பொட்டை உண்டாக்குகிறது. Fe^{+++} அயனிகளும் இருந்தால் $Fe(CNS)_3$ தோன்றுவதால் முதலில் பழுப்பு நிறம் தோன்றுகிறது. ஆனால் Fe^{+++} அயனிகள் F^- அயனிகளால் நீக்கப்படுவதால் இந்நிறம் படிப்படியாக மங்குகிறது. கோபால்ட் தயோசயனேட் அணைவின் நீல நிறம் தோன்றுகிறது.

6. இன்ஸ்கி வினைப்பொருள் (**Il'insky's reagent**) : **ஈரிணை** திறன் உப்புகளிலுள்ள கோபால்ட் (II) α-நைட்ரசோ – β-நாப்தாலால் கோபால்ட் (III)-ஆக ஆக்சிஜனேற்றமடைகிறது. ஒரு உள்ளணைவு உப்பு செம்பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக கிடைக்கிறது*. இச்சோதனையை நிகழ்த்த 1 மி. லி. நடுநிலையான அல்லது இலேசான அமிலத்தன்மையுள்ள கோபால்டஸ் உப்புகரைசலுக்கு (செறிவு மிகுந்த அமிலக் கரைசலுக்கு CH_3COONa-ஐ சேர்க்க வேண்டும்) சில சொட்டுகள் வினைப்பொருளை சேர்த்து சூடு செய்.

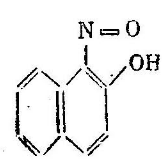
வினைப்பொருளுடன் பழுப்பு—கருப்பு நிற வீழ்படிவைக் கொடுக்கும். Fe^{+++} அயனி இங்கு குறுக்கிடுகிறது.

7. அம்மோனியம் டெட்ரதயோசயனட்டோமெர்குரேட் $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$, Co^{++} அயனியுடன் (பகுதி 57, 9) $Co[Hg(CNS)_4]$-ஐ நீல நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. சிறிதளவு சிங்க் உப்பு இருந்தால் வீழ்படிவடைதல் துரிதப்படுத்தப்படுகிறது. அப்போது நிறம் வெளிர் நீலமாகிறது. இவ்வீழ்படிவு அடர் HCl-இல் கரைந்து நீல நிறக் கரைசலைக் கொடுக்கிறது. இதை நீருடன் விளாவினால் இளஞ் சிவப்பாகிறது. கடுங்காரங்களும், அம்மோனியாவும் வினைப்

---

* α-நைட்ரசோ—β-நாப்தாலின் வாய்பாடு α-நைட்ரசோ—β-நாப்தால் கோபால்டுடன் கொடுக்கும் சேர்மத்தின் வாய்பாடு

$$[C_{10}H_6(NO)O]_3Co$$



பொருளை சிதைத்து மஞ்சள் நிற மெர்க்குரிக் ஆக்சைடை வீழ்படிவடையச் செய்கின்றன. இவ்வீழ்படிவு கிட்டத்தட்ட ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைவதில்லை.

8. பொட்டாசியம் நைட்ரைட், KNO_2^-, அசிட்டிக் அமிலத்தால் அமிலத்தன்மை அடைந்த மிதமாக நீர்த்த கோபால்ட் (II) உப்புக் கரைசலுக்கு மிகையாக KNO_2-ஐ சேர்த்தால் $K_3[Co(NO_2)_6]$ அணைவு உப்பின் மஞ்சள் நிற படிக வீழ்படிவு தோன்றுகிறது:

$$Co^{++} + 7NO_2^- + 3K^+ + 2CH_3COOH = \downarrow K_3[Co(NO_2)_6] + NO\uparrow + 2CH_3COO^- + H_2O$$

Co^{++}-ஐயும் Ni^{++}-ஐயும் கண்டறியவும் பிரிக்கவும் இச்சோதனை பயன்படுகிறது. நீர்த்த கரைசல்களை மிதமாக சூடு படுத்தி வைத்திருந்தால் வீழ்படிவு தோன்றுகிறது.

9. நுண்படிக ஆய்வு சோதனை: ஆழ்ந்த நீல நிற $Co[Hg(CNS)_4]$ படிகங்கள் உண்டாவதை பயன்படுத்தி நுண்நோக்கி முறையால் Co^{++}-ஐ (படம் 33) கண்டறியலாம். இது மேலே விவரிக்கப்பட்டுள்ளது.

கோபால்ட் (II) உப்பின் நடுநிலையான அல்லது இலேசான அமிலத் தன்மையுடைய கரைசல் ஒரு சொட்டைக் கண்ணாடித் தட்டில் எடுத்து ஆவியாக்கி குளிர்வித்து ஒரு சொட்டு வினைப் பொருளை சேர். தேவைப்பட்டால் சிறிது நேரம் வைத்திரு. Fe^{+++} இருந்தால் வினைப் பொருளை சேர்க்குமுன்பு ஒரு படிகம் NaF-ஐ சேர்.

10. உலர் வழி சோதனைகள்: (அ) போரக்ஸ் மணி உண்டாதல். கோபால்ட் சேர்மங்கள் போரக்சுடன் $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ நீல மணிகளைக் கொடுக்கின்றன. பழுப்பு மணிகளைக் கொடுக்கும் Ni^{++} அதிகமாயிருந்தால் இவ்வினையில் குறுக்கிடும்.

(ஆ) அரைத்தல் முறை (F. M. ஃபிளவிட்ஸ்கி முறை) சோதிக்க வேண்டிய திண்மத்தின் சில படிகங்களை NH_4CNS-இன் சில படிகங்களுடன் ஒரு பீங்கான் கிண்ணத்தில் எடுத்துக்கொண்டு (அல்லது பீங்கான் ஓட்டில்) குழவியின் குறுகிய முனையால் அரைத்து பெறப்படும் கலவை பழுப்பு நிறமானால் (Fe^{III} இருப்பதைக் குறிக்கிறது) சில $Na_2S_2O_3$ படிகங்களுடன் சேர்த்து அரை. இது ஃபெரிக் இரும்பை ஃபெரசாக ஒடுக்குகிறது. $Fe(CNS)_3$-இன் நிறம் மறைகிறது. கோபால்ட் இருந்தால்

$(NH_4)_2 [Co(CNS)_4]$ உண்டாவதால் இந்நிறம் ஆழ்ந்த அல்லது இலேசான நீல நிறத்தால் பதிலீடு செய்யப்படும். விளைபொருளை ஒரு சொட்டு நீருடன் வினைப்படுத்தினால் கோபால்ட் அணைவு சிதைந்து Co^{++}, CNS^- அயனிகள் உண்டாவதால் நீல நிறம்



படம் 33. $Co[Hg(CNS)_4]$-இன் படிகங்கள்

இளஞ்சிவப்பாகிறது. இவ்விதம் இவ்வினையில் நீர் குறுக்கிடுகிறது. இச்சோதனையை ஈர முறையால் நிகழ்த்த வேண்டுமானால் (மேலே 5-ஐ பார்) வினையின் விளைபொருளை நீருடன் கலக்காத கரிம கரைப்பானில் (அமைல் ஆல்கஹால்) கரைக்க வேண்டும். அரைத்தல் முறையைப் பயன்படுத்தினால் கரைத்தல் தேவையில்லை. இம்முறை கரைசலில் செய்வதைவிட நுட்பமானது.

நீரின் முன்னிலையில் நிகழாத பல வினைகளை அரைத்தல்முறையால் செய்ய இயலும் என்பது கவனத்திற்குரியது; சான்றாக Co^{II}-ஐ கண்டறிய திண்மத்தை $Na_2S_2O_3$-டன் அரைக்கவேண்டும்; அப்போது கோபால்ட் தயோசல்பேட் அணைவு உண்டாவதால் நீல நிறம் தோன்றுகிறது. இவ்வினை நீர்க் கரைசல்களில் நிகழ்வதில்லை.

59. Ni^{++} எதிர் அயனியின் வினைகள்

Ni^{++} அயனி நீர்க் கரைசல்களில் பச்சையாயுள்ளது.

1. கடுங்காரங்கள் (NaOH, KOH) Ni^{++} அயனியுடன் $Ni(OH)_2$-ஐ பச்சை நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன.

$$Ni^{++}+2OH^{-}=Ni(OH)_2$$

இவ்வீழ்படிவு அமிலங்களில் கரைகிறது.

2. அம்மோனியா, NH_4OH கார உப்பை $Ni(OH)_2SO_4$ பச்சை நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. இது மிகையான NH_4OH-இல் கரைந்து நீலநிற அணைவு உப்பை கொடுக்கிறது. சமன்பாடு

$$NiSO_4+6NH_4OH=[Ni(NH_3)_6]SO_4+6H_2O$$

அல்லது

$$Ni^{++}+6NH_4OH=[Ni(NH_3)_6]^{++}+6H_2O$$

அணைவு உண்டாவதால் $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ அம்மோனியம் உப்பு முன்னிலையில் Ni^{++} அயனியை அம்மோனியா வீழ்படிவடையச் செய்வதில்லை.

3. கார உலோகங்களின் கார்பனேட்டுகள் பச்சை நிற நிக்கல் கார்பனேட்டை, $NiCO_3$-ஐ வீழ்படிவாகக் கொடுக்கின்றன. இது அமிலங்கள், அம்மோனியா, அம்மோனியம் கார்பனேட்டு கரைசல்களில் கரைகிறது.

4. டைசோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட், Na_2HPO_4, பச்சை நிற வீழ்படிவாக $Ni_3(PO_4)_2$-ஐ கொடுக்கிறது. இது அமிலங்களில் (அசிட்டிக் அமிலம் உட்பட) கரைகிறது. இது அம்மோனியாவிலும் கரைகிறது, ஆனால் கடுங்காரங்களில் கரைவதில்லை.

5. டைமெத்தில் கிளையாக்சைம் (சுகேவ் வினைப்பொருள்) Ni^{++} அயனியுடன் அம்மோனியா சேர்ந்த கரைசலில் தனிச் சிறப்புள்ள பிரகாசமான சிவப்பு நிற உள்ளணைவு உப்பு ஒன்றை வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது.

இச்சோதனையைச் செய்ய ஒரு சொட்டு டைமெத்தில் கிளையாக்சைம் கரைசலையும், ஒரு சொட்டு நீர்த்த அம்மோனி

யாவையும் ஒரு சொட்டு நிக்கல் உப்பு கரைசலேயும் சேர்த்து கிடைக்கும் நிக்கல் டைமெத்தில் கிளேயாக்சிமேட் வீழ்படிவை ஆராய்க.

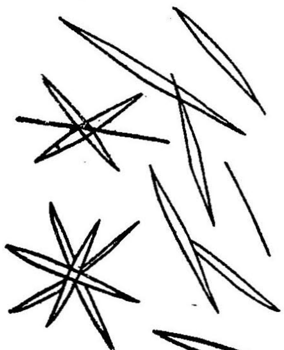
Ni^{++} அயனிக்கான மிக முக்கிய சோதனேயான இதை நிகழ்த்தும்போது கவனிக்கவேண்டிய தலேசிறந்த நிபந்தனே, கரைசலின் pH ஏற்படுத்தும் மாற்றம், கரைசல் கணிசமான அளவு அமிலத்தன்மையுடனிருந்தால் இச் சோதனே தோல்வியுறும், ஏனென்றால் டைமெத்தில் கிளேயாக்சைம் ஒரு வீரியமற்ற அமிலம். அது உண்டாக்கும் அணேவு H^+ அயனிகளால் சிதைவடைகிறது. மிகையான அம்மோனியாவை தவிர்க்க வேண்டும். இதனால் நிக்கல் அம்மைன் அணேவு உண்டாகும் வாய்ப்பு ஏற்படுகிறது. பொதுவாக Ni^{++}-ஐ டைமெத்தில் கிளேயாக்சைமால் முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்வதற்கான pH எல்லே 5—10. அசிட்டேட் தாங்கல் கலவை (CH_3COOH, மிகையான CH_3COONa) முன்னிலேயில் $pH \approx 5$-இல் இவ்வினேயை செய்யலாம்.

கரையும் உள்ளணேவு உப்பு உண்டாவதால் (சோதித்துப் பார்) டைமெத்தில் கிளேயாக்சைமுடன் சிவப்பு நிறத்தை Fe^{++} அயனிகள் கொடுக்கின்றன, இவ்வினேயில் குறுக்கிடுகின்றன. NH_4OH-டன் நிறமுள்ள, கரையாத ஹைட்ராக்சைடுகளே கொடுக்கும் Fe^{+++} போன்ற எதிர் அயனிகளும் கரைசலில் இருக்கக்கூடாது, ஏனென்றால் இவைகள் நிறத்தை மறைக்கின்றன.

காகிதத்தில் Na_2HPO_4-டன் சோதனே செய்வதனால் Ni^{++}-ஐ குறுக்கிடும் அயனிகள் முன்னிலேயில் கண்டறிய முடிகிறது. ஒரு காகிதத் துண்டின் மீது ஒரு சொட்டு Na_2HPO_4 கரைசலே வை. ஈரமான பொட்டின் மையத்தை அறியவேண்டிய கரைசல் உள்ள நுண்துளே குழாயின் முனேயால் தொடு. மேலும் மற்றொரு சொட்டு Na_2HPO_4 கரைசலே சேர். டைமெத்தில் கிளேயாக்சைம் கரைசல் உள்ள நுண் துளேக் குழாயினால் பொட்டை சுற்றி ஈரமாக்கு. பொட்டை அம்மோனியா வாயுவுடன் வினேப்படுத்து. Ni^{++} இருந்தால் இளஞ்சிவப்பு நிற வளேயம் தோன்றுகிறது. Ni^{++} மிக அதிகமான அளவில் இருந்தால் பொட்டு முழுவதும் இளஞ் சிவப்பாகிறது.

குறுக்கிடுகின்ற எதிர் அயனிகளுடன் $FePO_4$ போன்ற சுமாராகக் கரையும் பாஸ்பேட்டுகளே தருவது Na_2HPO_4-இன்

வேலை. இவைகள் பொட்டின் மையத்தில் தங்கியுள்ளன. அதிகமாக கரையும் நிக்கல் பாஸ்பேட் பொட்டின் விளிம்பில் உள்ளது, எனவே அங்கு கண்டறியப்படு கிறது.



படம் 34.
நிக்கல் டைமெத்தில் கிளையாக்சைமின் படிகங்கள்

6. நுண்படிக ஆய்வுமுறை: இம் முறையால் Ni^{++}-ஐ கண்டறிய டைமெத்தில் கிளையாக்சைமை பயன்படுத்தலாம். ஒரு சொட்டு அம்மோனியாவையும் ஒரு சொட்டு டைமெத்தில் கிளையாக்சைம் கரைசலையும் (அல்லது திண்ம வினைப்பொருளின் ஒரு சிறு படிகத்தை) சேர். நுண்நோக்கியால் பார்த்தால் வீழ்படிவு கொத்து கொத்தாக (படம் 34) சிவப்பு நிற ஊசி போன்ற படிகங்களாக தோன்றுகின்றன. கண்டறியத்தக்க குறைந்தபட்சம் 0.2 μg Ni^{++}. கோபால்ட் உப்புகள் (செறிவு அதிகமுள்ளபோது) காப்பர், ஃபெரஸ் உப்புகள் இதில் குறுக்கிடுகின்றன.

60. தொகுதி III எதிர் அயனிகள் கலவைகளின் பகுப்பாய்வு

தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் முக்கியமான வினைகள் அட்டவணை 17-இல் சுருக்கித் தரப்பட்டுள்ளன.

தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் ஆய்வில் நாம் கண்ட வேதி மாற்றங்கள் தொகுதி II, I-னுடையவைகளைவிட பல்வகைப் பட்டவைகளாகவும் சிக்கலானவைகளாகவும் உள்ளன. எனவே தொகுதி பகுப்பாய்விற்கு பல வேறுபட்ட முறைகளை வகுக்கலாம். முதலில் தொகுதி III எதிர் அயனிகள் உபதொகுதிகளாக பிரிக்கப்பட்டுள்ள வழி இம்முறைகளில் மாறுபட்டுள்ளது.

அம்மோனியம் உப்புகளின் முன்னிலையில் NH_4OH-டன் வினைப்படுவதைக் கொண்டு உபதொகுதிகள் அம்மோனியா முறையால் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன; Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++} ஹைட்ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவடைகின்றன. அப்போது

Mn^{++}, $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, $[Co(NH_3]_6^{++}$, $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ எதிர் அயனிகள் கரைசலிலுள்ளன. அம்மோனியாவிற்குப் பதில் அம்மோனியம் உப்பின் முன்னிலையில் pH = 6.5-இல் கரிம காரம் பிரிடீன் C_5H_5N பயன்படுத்தலாம். அப்போது அலுமினியம், இரும்பு (III), குரோமியம் (III) ஆகியவற்றின் ஹைட்ராக் சைடுகள் வீழ்படிவடைகின்றன. ஆனால் தொகுதி III-இன் மற்ற எதிர் அயனிகள் கரையக்கூடிய பிரிடீனின் அணைவு உப்புகளாக கரைசலில் உள்ளன.

காரமுறையில் கொதிநிலையில் மிகையான காரத்துடன் வினைப்படுத்தி உபதொகுதிகள் பிரிக்கப்படுகின்றன; Al^{+++}, Zn^{++} அயனிகள் அலுமினேட்டாகவும் (AlO_2^-), சிங்கேட்டாகவும் (ZnO_2^{--}) மாறி கரைசலிலுள்ளன, தொகுதி III-இன் மற்ற எதிர் அயனிகள் ஹைட்ராக்சைடுகளாக* வீழ்படிவடைகின்றன.

ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு முறையில் ஹைட்ரஜன் பெராக் சைடின் முன்னிலையில் மிகையான காரத்தைக்கொண்டு உப தொகுதிகள் பிரிக்கப்படுகின்றன. இவ்வினையால் Al^{+++}, Zn^{++} எதிர் அயனிகள் AlO_2^-, ZnO_2^{--} நேர் அயனிகளாக மாறி கரைசலில் உள்ளன. ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடால் CrO_2^- ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து CrO_4^{--} அயனிகளாக மாறி மேற்கூறிய அயனிகளுடன் உள்ளன. எஞ்சியுள்ள எதிர் அயனிகள் $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_3$, $Co(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ வீழ்படிவுகளை கொடுக்கின்றன.

மேற்காணும் முறைகளை பயன்படுத்தும்போது முதலில் Co^{++}, Ni^{++} அயனிகள் முதலில் பிரிக்கப்படுகின்றன. CoS, NiS ஆகியவை HCl-இல் கரைவதில்லை என்ற கருத்து இப்பிரித்தலில் அடிப்படையாக உள்ளது. தொகுதி III-இன் மற்ற சல்பைடுகள் கரைகின்றன. வீழ்படிவடைந்த CoS-ம் NiS-ம் HCl-இல் சுமாராக கரைவதால் Co^{++}, Ni^{++} பிரித்தல் முழுமையானதல்ல. ஆனால் இதனால் பகுப்பாய்வில் பிழைகள் நேர்வதில்லை, எனவே இதை ஒதுக்கிவிடலாம்.

தொகுதி III எதிர் அயனிகளை பிரிப்பதற்கான மற்ற முறைகள் மிகவும் சிக்கல்கள் நிறைந்தவைகளாகவும், சகவீழ்படி

---

* குறைவான வெப்ப நிலையில் குரோமியமும் கரைந்து குரோமைட்டாகிறது. சூடுபடுத்தும்போது குரோமைட்டுகள் நீராற்பகுப்படைந்து $Cr(OH)_3$ வீழ்படிவடைகிறது.

வடைதல் விளைவுகள் உள்ளவைகளாகவும் உள்ளன என்பது குறிப்பிடத்தக்கது (பகுதி 42). எனவே இவைகள் நிறைவுத் தன்மை அற்றவை. சான்றாக அம்மோனியா முறையில் Co^{++} கணிசமான அளவும் Mn^{++} அரைகுறையாகவும் குரோமியம், அலுமினியம், இரும்பு ஹைட்ராக்சைடுகளுடன் சகவீழ்படி வடைகின்றன. எனவே இவைகள் வீழ்படிவு, கரைசல் ஆகியவற்றில் பரவு முன்பும் உபதொகுதிகளை பிரிக்கு முன்பும் இவைகளை கண்டறிய வேண்டும். ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு முறையில் (குறிப்பாக கார முறையில்) Zn^{++}வீழ்படிவு அயனிகளுடன் கணிசமான அளவு சகவீழ்படிவடைவதால் இது பகுப்பாய்வில் பெரும்பாலும் தவறவிடப்படுகிறது. இதைத் தவிர்க்க தொகுதி III எதிர் அயனிகளை அம்மோனியம் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்யு முன்பு இதை பின்ன முறையால் கண்டறியவேண்டும். ஃபர்மேட் தாங்கல் கலவை அல்லது 0.01 N HCl முன்னிலையில் H_2S-டன் வினைப்படுத்தி அல்லது டைதிசோனுடன் வினைப்படுத்தி சிங்க அயனியை கண்டறியலாம்.

தொகுதி III, II, I எதிர் அயனிகளை ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு, அம்மோனியா, பிரிடீன் முறைகளால் பகுப்பாய்வது கீழே விவரிக்கப்பட்டுள்ளது. முன்னிரண்டு முறைகளும் பகுப்பாய்வு விதிகளல்லாத திட்டங்கள், இவைகள் பகுப்பாய்வு செயல்முறைகளின் வரிசையையும் அதன் விளைவாகபிரிக்கப்படும் அயனிகளையும் மட்டும் குறிப்பிடுகின்றன.

இந்த பகுப்பாய்வு செய்முறைகளெல்லாம் PO_4^{---} இல்லாத போது பயன்படுத்தக்கூடியது. அறியவேண்டிய கரைசலில் பாஸ்பேட் உள்ளபோது பயன்படும் செய்முறை பகுதி 113-ஐ பார்.

தொகுதி II, I-இல் ஆராய்ந்த எதிர் அயனிகள் நிறமற்றவைகளாகவும், பெரும்பாலனவைகள் வெண்ணிற வீழ்படிவுகளைக் கொடுப்பவைகளாகவும், தொகுதி III அயனிகள் (Cr^{+++}, Ni^{++}, CO^{++}, Fe^{+++}) நிறமுள்ளவைகளாகவும், நிறமுள்ள வீழ்படிவுகளை கொடுக்கக்கூடியவைகளாகவும் உள்ளன. இவ்விரண்டின் நிறங்களும் மிக முக்கியமான கவனத்தை கவரக்கூடிய பகுப்பாய்வு தனிச்சிறப்புகள். இது சில வேளைகளில் பகுப்பாய்வை எளிதாக்குகிறது, முடிவுகள் மிகவும் நம்பத்தக்கதாக உள்ளன. சான்றாக அறியவேண்டிய கரைசல் நிறமற்றிருந்தால் மேலே

குறிப்பிடப்பட்டுள்ள நிறமுள்ள அயனிகளை கணிசமான அளவு பெற்றிருக்காது.

இதேபோல் $(NH_4)_2S$-டன் வெண்ணிற வீழ்படிவு உண்டானால் அறியவேண்டிய கரைசலில் Fe^{+++}, Fe^{++}, Ni^{++}, CO^{++} அயனிகள் இருக்காது. ஏனென்றால் இவைகளின் சல்பைடுகள் கறுப்பாயுள்ளன. வீழ்படிவின் நிறம் வெள்ளையாயிருந்தால் Al^{+++}, Zn^{++} இருக்கலாமென்று எதிர்பார்க்கலாம். வீழ்படிவு சாம்பல் பச்சை நிறமாயிருந்தால் Cr^{+++} இருக்கலாம். Mn^{++}-னுடையது இளஞ்சிவப்பாயிருக்கும். வேறுபட்ட அயனிகள் ஒன்றாக இருந்தால் ஒன்றின் நிறத்தை ஒன்று மறைக்கலாம். ஆனால் அத்தகைய மறைத்தல் அடிக்கடி நிகழாது. நிறங்களைப் பார்த்துணர்வது பகுப்பாய்வை மிகவும் எளிதாக்குகிறது. கரைசல்கள், வீழ்படிவுகளின் நிறத்தை கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டால் தவறுகள் வெளிப்படுகின்றன. சான்றாக தொகுதி III பகுப்பாய்வின் போது சல்பைடு வீழ்படிவு கறுப்பாயிருந்து Fe^{+++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, அயனிகள் இல்லை என்று கண்டுபிடித்தால் தவறு செய்யப்பட்டுள்ளது என்று பொருள். அறியவேண்டிய கரைசல், பகுப்பாய்வின் போது தோன்றும் வீழ்படிவுகள் ஆகியவற்றின் நிறங்களை அறிவதன் முக்கியத்தை இந்த எடுத்துக் காட்டு காட்டுகிறது.

கரைசலில் சில் எதிர் அயனிகள் உள்ளனவா இல்லையா என்பதை குறிப்பிடும் பயன்மிக்க ஒன்றாக pH நிர்ணயித்தல்கள் அமைகின்றன. சான்றாக ஒரு கரைசல் செறிவு மிகுந்த காரத் தன்மையுடனிருந்து $(pH > 10)$ அம்மோனியாவின் மணம் இல்லாதிருந்தால் ஈரியல்பு ஹைட்ராக்சைடு கொடுக்காத எந்த அயனியையும் இது கொண்டிருக்காது. எனவே அத்தறுவாய்களில் தொகுதி III-இன் அலுமினியம், குரோமியம், சிங்க் ஆகியவற்றின் எதிர் அயனிகளுக்கு சோதனை செய்யவேண்டிய தேவை இல்லை. ஏனென்றால் இவைகள் காரக் கரைசல்களில் AlO_2^-, CrO_2^- (அல்லது CrO_4^{--}) ZnO_2^{--} நேர் அயனிகளாக உள்ளன. கரைசலின் காரத் தன்மை அம்மோனியா அல்லது அம்மோனியம் உப்புடன் அம்மோனியா இருப்பதால் உண்டாகுமேயானால் அது Fe^{++}, Mn^{++}, $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, $[Ni(NH_3)_6]^{++}$, $[Co(NH_3)_6]^{++}$ அயனிகளை கொண்டிருக்கும், ஆனால் Fe^{+++}, Al^{+++} அல்லது Cr^{+++} (pH 10-க்கு அதிகமாயில்லையென்றால்) அயனிகள் இருக்காது.

வினை பொருள்கள்	எதிர் அயனிகள்		
	Al^{+++}	Cr^{+++}	Fe^{+++}
$(NH_4)_2S$	$Al(OH)_3$ வெண்நிற வீழ்படிவு	சாம்பல்-பச்சை அல்லது சாம்பல் ஊதா $Cr(OH)_3$ வீழ்படிவு	Fe_2S_3 கறுப்பு வீழ்படிவு
HCOOH, $HCOONH_4$ முன்னிலையில் H_2S	—	—	Fe^{++} , S-ஆக ஆக்சிஜன் ஒடுக்கமடைவதால் வீழ்படிவு
NaOH அல்லது KOH	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$ பழுப்பு நிற வீழ்படிவு
மிகையான KOH அல்லது NaOH கொதிக்கும்போது	(AlO_2^- தோன்றுகிறது) வீழ்படிவு இல்லை	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$
H_2O_2 முன்னிலையில் மிகையான KOH அல்லது NaOH கொதிநிலையில்	வீழ்படிவு இல்லை (AlO_2^- தோன்றுகிறது)	வீழ்படிவு இல்லை (CrO_4^{--} தோன்றுகிறது, கரைசல் மஞ்சள்)	$Fe(OH)_3$
NH_4OH	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$
மிகையான அம்மோனியம் உப்புகள் முன்னிலையில் NH_4OH	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$
CH_3COONa-டன் கொதிக்க வைத்தல்	வெண்ணிற வீழ்படிவு $CH_3COO(OH)_2Al$	வீழ்படிவு இல்லை ***	பழுப்பு நிற வீழ்படிவு $CH_3COO(OH)_2Fe$

அயனிகளின் வினைகள்

எதிர் அயனிகள்				
Fe^{++}	Mn^{++}	Zn^{++}	Co^{++}	Ni^{++}
FeS கறுப்புநிற வீழ்படிவு	சதை நிற வீழ்படிவு MnS	வெண்ணிற வீழ்படிவு ZnS	கறுப்பு நிற வீழ்படிவு CoS	கறுப்பு நிற வீழ்படிவு NiS
—	—	ZnS	—	—
பச்சை நிற வீழ்படிவு பழுப்பு நிறமாகிறது $Fe(OH)_2$	வெண்ணிற வீழ்படிவு பழுப்பு நிறமாகிறது $Mn(OH)_2$	வெண்ணிற வீழ்படிவு $Zn(OH)_2$	கார உப்புகளின் நீலநிற வீழ்படிவு	பச்சை நிற வீழ்படிவு $Ni(OH)_2$
$Fe(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	வீழ்படிவு இல்லை (ZnO_2 தோன்றவில்லை)	இளஞ் சிவப்பு நிற வீழ்படிவு $Co(OH)_2$	$Ni(OH)_2$
பழுப்பு நிற வீழ்படிவு $Fe(OH)_3$	பழுப்பு நிற வீழ்படிவு $MnO(OH)_2$	வீழ்படிவு இல்லை (ZnO_2 தோன்றுகிறது)	ஆழ்ந்த பழுப்பு நிற வீழ்படிவு $Co(OH)_3$	$Ni(OH)_2$
$Fe(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	$Zn(OH)_2$	கார உப்புகள்	கார உப்புகள்
— *	— *	— **	— **	— **
—	—	—	—	—

வினை பொருள்கள்	எதிர் அயனிகள்		
	Al^{+++}	Cr^{+++}	Fe^{+++}
Na_2CO_3, K_2CO_3 $(NH_4)_2CO_3$	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$
Na_2HPO_4	வெண்ணிற வீழ்படிவு **** $AlPO_4$	பச்சை நிற வீழ்படிவு $CrPO_4$	மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு $FePO_4$ ****
$K_4[Fe(CN)_6]$	வீழ்படிவு இல்லை	—	நீல நிற வீழ்படிவு $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
$K_3[Fe(CN)_6]$	—	—	—
ஆக்சிஜனேற்றிகள்	—	மஞ்சள் நிற (CrO_4^{--}) அல்லது ஆரஞ்சு நிற ($Cr_2O_7^{--}$) கரைசல் உண்டாகிறது	—
∴போரக்ஸ் அல்லது $NaNH_4HPO_4$ மணி	—	மரகதப் பச்சை	—

* ஆக்சிஜனேற்ற வினைபொருள்கள் படிப்படியாக வீழ்படிவடைகின்றன.

** அணைவு அயனிகள் $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, $[Co(NH_3)_6]^{++}$, $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ தோன்றின.

*** Al^{+++}, Fe^{+++} முன்னிலையில் Cr^{+++} அரைகுறையாக வீழ்படிவடைகிறது.

**** $AlPO_4$, $FePO_4$ வீழ்படிவுகள் CH_3COOH-இல் கரைவதில்லை. மற்ற பாஸ்பேட்டுகள் அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைகின்றன.

(தொடர்ச்சி)

எதிர் அயனிகள்				
Fe^{++}	Mn^{++}	Zn^{++}	Co^{++}	Ni^{++}
வெண்ணிற வீழ்படிவு பழுப்பு நிறமாகிறது	வெண்ணிற வீழ்படிவு $MnCO_3$	கார உப்புகள்	கார உப்புகள்	பச்சை நிற வீழ்படிவு $NiCO_3$
வெண்ணிற வீழ்படிவு $Fe_3(PO_4)_2$	வெண்ணிற வீழ்படிவு $Mn_3(PO_4)_2$	வெண்ணிற வீழ்படிவு $Zn_3(PO_4)_2$	ஊதா நிற வீழ்படிவு $Co_3(PO_4)_2$	பச்சை நிற வீழ்படிவு $Ni(PO_4)_2$
வெண்ணிற வீழ்படிவு $Fe_2[Fe(CN)_6]$	வெண்ணிற வீழ்படிவு	வெண்ணிற வீழ்படிவு $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	பச்சை நிற வீழ்படிவு	வெளிர் பச்சை நிற வீழ்படிவு
நீல நிற வீழ்படிவு $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$	பழுப்பு நிற வீழ்படிவு	மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு	ஆழ்ந்த சிவப்பு நிற வீழ்படிவு	மஞ்சள்-பச்சை நிற வீழ்படிவு
Fe^{+++}	ஆழ்ந்த ஊதா நிற (MnO_4) கரைசல் அல்லது பழுப்பு நிற வீழ்படிவு	—	ஆழ்ந்த பழுப்பு நிற $Co(OH)_2$ வீழ்படிவு	கறுப்பு நிற $Ni(OH)_3$ வீழ்படிவு
பழுப்பு அல்லது பச்சை	ஊதா அல்லது செவ்வந்திக் கல் நிறம்	—	நீலம்	பழுப்பு

கரைசல் அமிலத் தன்மையுடனிருந்தால் தொகுதி III-இன் எதிர் அயனிகளில் ஏதாவது ஒன்றைப் பெற்றிருக்கும். ஆனால் இத் தறுவாயிலும் pH குறிப்பிடத்தக்க ஒன்றாயுள்ளது. சான்றாக $pH \geqslant 5$ இருந்தால் Fe^{+++} அயனி இருக்கவாய்ப்பில்லை. ஏனென்றால் pH = 3.5 உள்ளபோதே இது $Fe(OH)_3$-ஆக வீழ்படிவடைகிறது. (அட்டவணை 10) இதே போல் pH = 5-6 இருந்தால் Al^{+++} இருக்காது. ஏனென்றால் pH = 5.1 உள்ளபோதே இது முழுமையாக

வீழ்படிவயைசிறது.* இருப்பினும் இம்முடிவுகளை முன்னோடி கருத்துகளாகத்தான் கருதமுடியும். இவைகளை மேலும் சோதனைகளால் உறுதிப்படுத்த வேண்டியுள்ளது. pH மதிப்புகள் ஒன்று ஸ்தானத்திற்கு சரியாகத்தான் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன என்பதை இங்கு நினைவு கூர்தல் வேண்டும். முடிவுகள் எடுப்பதை எளிதற்றதாக்கக்கூடிய வகையில் பல அயனிகள் ஒருங்கே இருப்பதால் நிலைமை மிகவும் சிக்கலாகிவிடுகிறது. இருப்பினும் கரைசலின் pH-ஐ நிர்ணயிப்பதும் நிறத்தை பார்த்தறிவதும் அயனிகள் இறிப்பதை குறிப்பதில் மிகுதியாக பயனுகின்றன. குறிப்பாக தனிப்பட்ட வேதிப் பொருள்களின் பகுப்பாய்வு செல்லத்தக்கது என்பதை பகுப்பாய்வு முடிவுகள் உறுதிப்படுத்துகின்றன.

கரைசலின் அமிலத் தன்மைக்கு காரணம் தொகுதி III எதிர் அயனிகள் இருப்பது மட்டுமல்ல, தொகுதிகள் IV, V ஆகியவற்றை ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்வது, தொகுதி II சல்பேட்டுகளை பிரிப்பது போன்ற பகுப்பாய்வு செயல் முறைகளின் போது வேண்டுமென்றே சேர்க்கப்படும் தனி அமிலமும்தான் என்பதை மறந்துவிடக்கூடாது. எனவே இத்தறுவாய்களில் pH-ஐ நேரடியாக நிர்ணயிப்பது பயனற்றதாகும். கரைசலிலுள்ள எதிர் அயனிகளை பகுப்பாய்வு ரீதியாக குறிப்பிடும் pH-ஐ அடைய கலக்கினாலும் நிலைத்திருக்கும் கலங்கல் தோன்றும் வரை கரைசலிலுள்ள தனி அமிலத்தை நடுநிலைப் படுத்தவேண்டும். பகுப்பாய்வின்போது தொகுதி III எதிர் அயனிகளை அம்மோனியம் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்யு முன்பு கரைசலை நடுநிலைப்படுத்திய பிறகு pH-ஐ நிர்ணயிப்பது தகுந்த கட்டமாகும்.

தொகுதிகள் III, II, I கலவையை பகுப்பாய்வு செய்தல்
ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு முறை

1. வீழ்படிவை** கரைத்தலும் தொகுதி II சல்பேட்டுகளை பிரித்தலும்: கரைசலில் வீழ்படிவு இருந்தால் அதை நன்கு கலக்கி அதில் ஒரு பகுதியை நீர்த்த (2N)HCl-டன் சேர்த்து கரைகிறதா என்று சோதிக்கவேண்டும்.

* நீராற்பகுப்பை குறைக்க ∴பெரஸ், ∴பெரிக் உப்புகள் சில அலுமினியம் உப்பாக (சான்றாக $AlCl_3$) ஆகியவற்றின் கரைசல்களை அமிலத் தன்மை அடையச் செய்ய வேண்டும், எனவே அவைகள் திறன்மிகுந்த அமிலத் தன்மை பெற்றுள்ளன.

** வீழ்படிவு இல்லையென்றால் 2-இல் குறிப்பிட்டுள்ளதுபோல் செய்.

(அ) வீழ்படிவு HCl-இல் கரைந்தால் இதை (அறியவேண்டிய கரைசல் முழுவதையும்) குறைந்தபட்ச அளவு HCl-இல் கரைத்துக்கொள். கீழே 2-இல் விவரித்துள்ளது போல் இக் கரைசலை ஆராயவும்.

(ஆ) விவரித்துள்ளதுபோல் சோதிக்கும் போது வீழ்படிவு கரையவில்லையென்றால், மேலும் சில மில்லி லிட்டர் 2N HCl-ஐ கரைசல் முழுவதற்கும் சேர்த்து அமிலத்தில் கரையக்கூடிய கூறுகளையெல்லாம் கரைத்துக்கொள் (கார்பனேட்டுகள், ஹைட்ராக்சைடுகள் முதலியன) கரைசலை கொதிக்க வை. தொகுதி II சல்பேட்டுகளை (கரையாமல் எஞ்சியுள்ளவைகளை) வடிகட்டு, கழுவி, முன் விவரித்துள்ளது போல் ஆராய்க. வடிநீரை 2-இல் குறிப்பிட்டுள்ளது போல் ஆராய்க.

2. முன்னோடிக் கண்டறிதலும் சோதனைகளும் : (அ) கரைசலின் நிறத்தை குறித்துக்கொண்டு அதிலுள்ள அல்லது இல்லாத எதிர் அயனிகளை (மேலே காண்) ஊகிக்கலாம்.

(ஆ) கரைசலின் pH-ஐ நிர்ணயித்தல் : பகுப்பாய்வின் முந்திய படிகளில் கரைசலை அமிலத் தன்மை அடையச் செய்திருந்தால் தொகுதி III எதிர் அயனிகளை அம்மோனியம் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்யு முன்பு (3-ஐ பார்) கலக்கினாலும் நிலைத்திருக்கும் கலங்கல் தோன்றும் வரை கரைசலை நடுநிலைப்படுத்திய பின் pH-ஐ நிர்ணயிக்கவேண்டும். தனி அமிலங்கள் இருப்பதால் கரைசல் செறிவு மிகுந்த அமிலக் கரைசலாயிருப்பதை pH($pH \leqslant 2$) நிர்ணயித்தல் காட்டும்போதும் இதைச் செய்ய வேண்டும்.

(இ) அம்மோனியத்திற்கான, NH_4^+, சோதனை. தொகுதி III எதிர் அயனிகளை தொகுதி வினைப்பொருளால் வீழ்படிவடையச் செய்யும்போது அம்மோனியம் அயனிகள் கரைசலினுள் புகுத்தப் படுகின்றன. எனவே அம்மோனியத்திற்கான சோதனையை முன்னமேயே பின்ன முறையால் ஆராயவேண்டும். வழக்கமான முறையில் மிகையான NaOH-டன் அல்லது நெஸ்லர் வினைப் பொருளுடன் சோதித்துப் பார்க்கவேண்டும். பிந்தியதில் கரைசலின் ஒரு பகுதியை காரத்துடன் சேர்ப்பதால் வீழ்படிவடையும் தொகுதி III எதிர் அயனிகளை நீக்கி வடிநீரைக் கொண்டு அம்மோனியத்திற்கு சோதனை செய்யவேண்டும்.

(ஈ) தொகுதி III வீழ்படிவடைதலுக்கு முன்பு Fe^{+++}, Fe^{++} அயனிகளுக்கு சோதனை செய்யவேண்டும். ஏனென்றால்

தொகுதி III வீழ்படிவை HNO_3-இல் கரைத்த பின் அயர்ன் Fe^{+++} அயனிகளாக உள்ளன.

Fe^{+++} அயனி. பொட்டுத் தட்டில் அறியவேண்டிய கரைசல் ஒவ்வொரு சொட்டுடனும் 2 N HCl, $K_4[Fe(CN)_6]$ கரைசலை சேர். நீல நிற பிரஷ்யன் நீலம் $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ வீழ்படிவு Fe^{+++} அயனி உள்ளதை நிரூபிக்கிறது. அமிலத் தன்மை அடைந்த கரைசலின் ஒரு சொட்டுடன் NH_4CNS கரைசலின் ஒரு சொட்டை சேர், $Fe(CNS)_3$ உண்டாவதால் சிவப்பு நிறம் தோன்றுகிறது

அமிலக் கரைசலின் மற்றொரு பகுதியுடன் $K_3Fe(CN)_6$-ஐ சேர்த்து Fe^{++}-ஐ கண்டறியலாம். டர்ன்புல் நிலம் $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ நீல நிற வீழ்படிவாக உண்டாவது Fe^{++} உண்டாவதை குறிக்கிறது.

Fe^{++}-டன் மட்டுமல்லாது தொடுதி III-இன் மற்ற பல எதிர் அயனிகளுடனும் $K_3[Fe(CN)_6]$ நிறமுள்ள வீழ்படிவுகளை கொடுப்பதால், மற்ற எதிர் அயனிகளும் இருந்தால் நீல நிற வீழ்படிவு உண்டாவதைவிட ஆழ்ந்த பச்சை நிற வீழ்படிவு உண்டாகிறது.

(உ) ஃபார்மேட் தாங்கல் கலவையின் முன்னிலையில் (அட்டவணை 17-ஐ பார்) H_2S-டன் வினைப்படுத்தி சிங்க்கை கண்டறியலாம். இருப்பினும் Fe^{+++} இருந்தால் இது ஹைட்ரஜன் சல்பைடை ஆக்சிஜனேற்றமடையச்செய்து ZnS-ஐ ஒத்த வெண்ணிற தூளாக சல்பரை வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. குழப்பத்தை தவிர்க்க பின்வருமாறு செய். ஒரு மி. லி. அறியவேண்டிய கரைசலுக்கு Na_2CO_3 கரைசலை நிலையான கலங்கல் தோன்றும் வரை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். இதை 1-2 சொட்டுகள் 2 N ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரை. மூலக்கரைசலின் கனஅளவின் 1/5 பங்கு அமிலத்தை மேலும் சேர்* (அதிகமாக அல்ல). இப்போது கரைசலினுள் நைட்ரஜன் சல்பைடை இரண்டு நிமிடங்கள் நேரம் (புகை வெளியேற்றுமிடத்தில்) செலுத்து. வெண்மையான சல்பர் வீழ்படிவு தோன்றினால் வடிகட்டி நீக்கு. வடிநீருக்கு உடனே சம கனஅளவு ஃபார்மேட்

* முதலில் நடுநிலைப்படுத்துவதும் பின்னர் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தால் அமிலப்படுத்துவதையும் அறிவுறுத்தியபடி சரியாக செய்ய வேண்டும். ஏனென்றால் குறிப்பிடப்பட்ட சூழநிலையில்தான் கரைசலின் pH 2 இருக்குமாறு ∴பார்மேட் தாங்கல் கலவையின் இயைபு உள்ளது. அமிலத்தை மிக அதிகமாகச் சேர்த்தால் ZnS வீழ்படிவடைவதில்லை. மறுதலையாக போதுமான அமிலம் இல்லையென்றால் H_2S-டன் வினைப்படுத்துயபோதே சிங்க் சல்பைடுடன் சல்பர் வீழ்படிவடைகிறது.

தாங்கல் கலவையை சேர்த்து மீண்டும் ஹைட்ரஜன் சல்பைடை செலுத்து. மிகையான HCl-இல் கரையக்கூடிய வெண்மையான ZnS வீழ்படிவு தோன்றினுல் Zn^{++} உள்ளதென்று தெரிகிறது. வீழ்படிவு தோன்றவில்லையென்ருல் ஹைட்ரஜன் சல்பைடை 2—3 நிமிடங்களுக்கு தொடர்ந்து செலுத்து. அப்போதுதான் சிங்க் இல்லையென்று உறுதி செய்யலாம்.

பின்வரும் முறையை பயன்படுத்தியும் Zn^{++}-ஐ கண்டறியலாம். தொகுதி II சல்பேட்டுகளையும் தொகுதிதள் IV, V எதிர் அயனிகளையும்* பிரித்தபின் 1 மி.லி. வடிநீரை மூன்று மடங்கு நீருடன் விளாவி ஒரு சொட்டு மெத்தில் ஆரஞ்சு நிறங்காட்டியை சேர். கலங்கல் தோன்றும் வரை அல்லது நிறங்காட்டி மஞ்சளாக மாறும் வரை (கலங்கல் இல்லையென்ருல்) இத்துடன் அம்மோனியாவை நடுநிலைப்படுத்தலாம். கலங்கல் மறையும் வரையிலும் நிறம் சிவப்பாகும் வரை மிகுதியான அம்மோனியாவை நீக்க 2N HCl-ஐ சொட்டாக சேர். இந்த இலேசான அமிலக் கரைசலை குளிர்வித்து நன்ருக குலுக்கும்போதும் இது கரையாமல் இருக்கும் வரை திண்ம $CaCO_3$-ஐ சேர். இது மிகையான HCl-ஐ நடுநிலைப்படுத்தி $CaCO_3$ நீராற்பகுப்பு அடைவதால் இலேசான காரத்தன்மை அடைகிறது. மிகக் குறைவான ஹைட்ராக்சைடுகள் குறிப்பாக $Fe(OH)_3$ வீழ்படிவடையும் அளவுக்கு காரத்தன்மை போதுமானதாயுள்ளது. ஆனுல் மிக அதிகமாக கரையும் சிங்க் ஹைட்ராக்சைடு வீழ்படிவடையாது. மிகையான $CaCO_3$, $Fe(HO)_3$ மற்ற ஹைட்ராக்சைடுகளைக் கொண்ட வீழ்படிவை வடிகட்டி நீக்கு. வடிநீருக்கு (மஞ்சள் நிறமாயிருக்க வேண்டும்) 0.05 NHCl-ஐ சிவப்பு நிறமாக்கும் வரை சேர். வடிநீரின் கனஅளவில் 1/4 பங்கு 0.05N HCl-ஐ மேலும் சேர். அப்போது HCl-இன் செறிவு சரியாக 0.01N. சிங்க் சல்பைடு வீழ்படிவடைவதற்கு தேவைப்படும் pH மதிப்பு 2 இவ்விதம் சரி செய்யப்படுகிறது. கரைசலை சூடுசெய்து H_2S-ஐ செலுத்து. Zn^{++} இருந்தால்

* இம்முறையில் Fe^{++} இருப்பது வேண்டத்தகாததாயுள்ளது. ஏனென்ருல் இது $CaCO_3$-ஆல் வீழ்படிவடையாமல் கரைசலில் உள்ளது. இது ஓரளவு வளிமண்டல ஆக்சிஜனுல் Fe^{+++}-ஆக ஆக்சிஜனேற்றமடைகிறது. எனவே கரைசலுடன் 2-3 சொட்டுகள் HNO_3-ஐ (ஒ. அ. 1-2) சேர்த்து கொதிக்க வைத்து அதிலுள்ள Fe^{++}-ஐ Fe^{+++}-ஆக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யவேண்டும். கரைசலை குளிர்வித்து விவரித்துள்ளதுபோல் தொடரவும்.

** $CaCO_3$-டன் குளிர்ந்த நிலையில் வினை நிகழ்த்த வேண்டும், ஏனென்ருல் சூடுபடுத்தும்போது $CaCO_3$ நீராற்பகுப்படைவது அதிகரித்து Zn^{++} வீழ்படிவடையும் அளவிற்கு கரைசல் காரத்தன்மை அடைகிறது.

ZnS வீழ்படிவடைகிறது; அடர் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை சொட்டு சொட்டாக சேர்க்கும்போது வீழ்படிவு கரைகிறது.

அறிவுறுத்தியபடி சரியாகச் செய்தால் இம்முறை மிகச் சரியான முடிவுகளை கொடுக்கிறது.

3. தொகுதிகள் II, I-லிருந்து தொகுதி III எதிர் அயனிகளைப் பிரித்தல் : *

தொகுதி II, I பகுப்பாய்வில் பயன்படும் Na_2HPO_4 , $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2C_2O_4$, மற்றும் பல வினைப்பொருள்களுடன் தொகுதி III எதிர் அயனிகள் வீழ்படிவுகளைக் கொடுக்கின்றன; எனவே தொகுதி III-ஐ மற்ற இரண்டு தொகுதிகளிலிருந்து பிரிக்க வேண்டும்.

இப்பிரித்தல் பின்வருமாறு செய்யப்படுகிறது. மிகையான அமிலத்தை நடுநிலைப்படுத்த சிறிதளவு NH_4Cl-ஐ சேர். இல்லையென்றால் தொகுதி III சல்பைடுகள் வீழ்படிவடையாது (பகுதி 52) நிலையான கலங்கள்** தோன்றும் வரை கரைசலுக்கு 2N அம்மோனியாவை சிறிது சிறிதாக சேர். அப்போது ஹைட்ராக்சைடுகள் உண்டாகின்றன (கலங்கல் உண்டாகவில்லையென்றால்*** கரைசல் இலேசான காரத் தன்மை அடையும் வரை).

இப்போது கரைசலை கிட்டத்தட்ட கொதிக்கும்வரை சூடு செய்து (புகை வெளியேற்றுமிடத்தில்) அதில் 1/3 பங்கு கன அளவு அம்மோனியம் சல்பைடு**** கரைசலை சேர்.

---

* கரைசல் முழுவதையும் கொண்டு இப்பிரித்தலை நிகழ்த்துமுன்பு கரைசலில் சிறிதளவை ஒரு சோதனைக் குழாயில் எடுத்துக்கொண்டு தொகுதி III உள்ளதா என்று சோதித்துப்பார். தொகுதி III இல்லையென்றால் முன் விவரித்துள்ளதுபோல் தொடரவும்.

** மிகையான அம்மோனியா சல்பைடுகளின் கூழ்மக் கரைசல்கள் உண்டாவதை ஊக்குவிக்கிறது. எனவே மிக அதிகமாக அம்மோனியாவை சேர்த்துவிட்டால் கலங்கலுக்கு பதில் வீழ்படிவு தோன்றியிருந்தால் வீழ்படிவை குறைந்தபட்ச அளவு HCl-இல் கரைத்து மீண்டும் NH_4OH-ஐ சொட்டு சொட்டாகச் சேர்.

*** Fe^{+++}, Al^{+++}, Cr^{+++} இல்லையென்றால் இம்மாதிரி நிகழலாம்.

**** NH_4OH. $(NH_4)_2S$ வினைபொருள்கள் $BaCl_2$-டன் வீழ்படிவுகளைக் கொடுக்கவில்லை என்பதை முதலில் உறுதிப்படுத்து, அதாவது அவைகள் $(NH_4)_2CO_3$ அல்லது $(NH_4)_2SO_4$-ஐ கொண்டிருக்கவில்லை என்று பொருள். இல்லையென்றால் தொகுதி II-ஐ இழக்கக்கூடிய இடையூறு ஏற்படும்.

வீழ்படிவடைதல் முழுமையாயிற்று என்று சோதித்து தேவைப்பட்டால் மேலும் அம்மோனியாவை சேர். வீழ்படி வடைதல் முழுமையான பிறகு குடுவையிலுள்ளதை குறைந்த பட்சம் அரை மணி நேரம் வைத்திருந்து (NiS, CoS ஆகியவை HCl-இல் குறைவாக கரையும் வடிவங்களாக மாற்ற) பிறகு வீழ்படிவை வடிகட்டி சிறிதளவு NH_4Cl-ஐ கொண்ட நீரினால் கழுவு (கூழ்ம சல்பைடுகள் உண்டாவதைத் தடுக்க). அதில் $(NH_4)_2S$-ஐயும் (ஆக்சைடுகள் வளிமண்டல ஆக்சிஜனால் சல்பேட்டு களாக ஆக்சிஜனேற்றமடைவதை தடுக்க) சேர்த்துக்கொள்ள வேண்டும். வடிநீரிலுள்ள மிகையான அம்மோனியம் சல்பைடை 11-இல் விவரித்துள்ளபடி உடனே அழித்துவிடவும். 4-இல் குறிப் பிட்டுள்ளபடி வீழ்படிவை ஆராயவும்.

தொகுதி III-லிருந்து பெறப்படும் வடிநீர் மிகையான அம்மோ னியம் சல்பைடை கொண்டிருப்பதால் மஞ்சளாகிறது. தொகுதி III-இன் கூழ்ம சல்பைடுகள் தோன்றுவதை கருப்பு அல்லது சிவப்பு நிறம் காட்டுகிறது. அத்தறுவாயில் NH_4Cl அல்லது CH_3COONH_4 -ஐ சேர்த்து கொதிக்க வைத்து கூழ்மக் கரைசலைத் தோய்தலுக்கு உட்படுத்து. வீழ்படிவை வடிகட்டி முதன்மையான வீழ்படிவுடன் சேர்.

4. Co^{++}, Ni^{++} ஆகியவற்றைப் பிரித்தல்: புனலிலிருந்து வடிதாளை எடுத்து, பிரித்து வீழ்படிவடைந்த தொகுதி III-இன் சல்பைடுகளையும் ஹைட்ராக்சைடுகளையும் கண்ணாடித் தண்டினால் ஒரு பீங்கான் கிண்ணத்திற்கு மாற்று. வீழ்படிவை உடனே குளிர்ந்த 1N HCl-டன் (2N HCl-ஐ சம கன அளவு நீருடன் விளாவு) வினைப்படுத்து (புகையை வெளியேற்றும் அறைப் பெட்டியில்).

பீங்கான் கிண்ணத்திலுள்ளதை சுமார் 5 நிமிடங்களுக்கு கண்ணாடித் தண்டால் நன்கு கலக்கு. கரையாத CoS, NiS ஆகிய வற்றை வடிகட்டி NH_4Cl-ஐ கொண்டுள்ள சூடான கரைசலால் கழுவு. பின்னர் 5-இல் காட்டியபடி ஆராய்க; வடிநீரை 6-இல் குறிப்பிட்டபடி ஆராய்க.

5. Co^{++}, Ni^{++}-ஐக் கண்டறிதல்: CoS, NiS வீழ்படிவை முகவை அல்லது பீங்கான் கிண்ணத்தில் எடுத்துக்கொண்டு 2N HCl, H_2O_2 கலவையுடன் சேர்த்து கொதிக்கவை. வீழ்படிவு கரைந்தபின் வீழ்படிவடைந்த சல்பரை (இலேசான அல்லது ஆழ்ந்த சாம்பல் நிறத்தில் இருக்க வேண்டும்; கசடு கறுப்பாயிருந்

தால் மேலும் H_2O_2-ஐ சேர்த்து மீண்டும் கொதிக்கவை) வடிகட்டு. கரைசலை பின்வருமாறு சோதித்துப்பார்.

(அ) அமைல் ஆல்கஹால் முன்னிலையில் கோபால்ட்டுக்கான NH_4CNS-டன் வினை: ஒரு சோதனைக்குழாயில் 1—2 மி.லி. NH_4CNS பூரிதக் கரைசலையும் சிறிதளவு அமைல் ஆல்கஹாலையும் சோதிக்கவேண்டிய கரைசல் 2—3 சொட்டுகளையும் எடுத்துக் கொண்டு குலுக்கு. $(NH_4)_2 \cdot [Co(CNS)_4]$ உண்டாவதால் தோன்றும் நீல நிறம் ஏற்பட்டால் Co^{++} உள்ளதென்று பொருள். $Fe(CNS)_3$-ஐ குறிப்பிடும்* சிவப்பு நிறம் தோன்றினால் NH_4F-ஐ சொட்டு சொட்டாக சேர்த்து குலுக்கி Fe^{+++}-ஐ $[FeF_6]^{---}$ அணைவாக மாற்றினால் கோபால்ட் உப்பிற்குரிய நீல நிறத்தைக் காணலாம்.

1—2 சொட்டுகள் சிங்க் உப்புகரைசல் முன்னிலையில் $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$-டன் வினைப்படுத்து இலின்ஸ்கி சோதனையை அல்லது நுண்படிக ஆய்வு சோதனையை பயன்படுத்த இயலும்.

(ஆ) நிக்கலுக்கு NH_4OH அல்லது CH_3COONH_4 முன்னிலையில் செய்யப்படும் சுகேவ் வினையைப் பயன்படுத்தலாம்.

6. Al^{+++}, Cr^{+++}, Zn^{++}-லிருந்து Fe^{++}, Mn^{++}-ஐப் பிரித்தல்:

4-இல் கிடைத்த Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Zn^{++} (சல்பைடுகளை HCl-இல் கரைக்கும்போது Fe^{+++} ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் ஒடுக்கமடைகிறது) ஆகியவற்றுடன் மிகையான HCl-ஐயும் H_2S-ஐயும் கொண்ட வடிநீரை கொதிநீரை கொதிக்க வைத்து H_2S-ஐ நீக்கு.

இப்போது அடர் (25%) NaOH-ஐ கரைசல் காரத்தன்மை அடையும்வரை சேர். மேலும் தொடர்ந்து NaOH-ஐயும் (கரைசலின் மொத்த கன அளவில் 1/4 பங்கு சேர்) சில மில்லி லிட்டர்கள் H_2O_2-ஐயும் சேர். வீரியமற்ற வினையினால் வெளிப்படும் ஆக்சிஜன் நின்றுவிட்ட பிறகு கரைசலை சில நிமிடங்களுக்கு கொதிக்கவை.

* CoS, NiS அடங்கிய வீழ்படிவை சரியாக கழுவாவிட்டாலும் அல்லது இதைக் கரைக்க பயன்படுத்திய ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் உப்புகள் மாசுகளாக இருந்தாலும் கரைசல் Fe^{+++} அயனிகளைக் கொண்டிருக்கலாம்.

இருக்கக்கூடிய எல்லா எதிர் அயனிகளையும் எரிசோடா ஹைட்ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. இருப்பினும் NaOH-ஐ மேலும் சேர்த்தால் அலுமினியம், குரோமியம் III, சிங்க் ஆகியவற்றின் ஈரியல்பு ஹைட்ராக்சைடுகள் மிகையான காரத்தில் கரைந்து AlO_2^- , CrO_2^- , ZnO_2^- நேர் அயனிகளைக் கொடுக்கின்றன. முடிவாக ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடுடன் கொதிக்க வைக்கும்போது CrO_2^- ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து CrO_4^{--}-ஐ கொடுக்கிறது, அயர்ன் II, மாங்கனீஸ் ஆகியவற்றின் ஹைட்ராக்சைடுகள் $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$-ஆக ஏற்றமடைகின்றன. பிந்தியவைகள் வீழ்படிவில் காணப்படுகின்றன, அப்போது CrO_4^{--} , AlO_2^- , ZnO_2^- கரைசலினுள் செல்கின்றன.

வீழ்படிவை வடிகட்டி 7-இல் விவரித்துள்ளபடி ஆராய்க. வடிநீரை 8-இன்படி சோதனை செய்.

7. Mn++, Fe+++ கண்டறிதல்: வீழ்படிவிலிருந்து Cl^- முழுமையாக நீங்கும் வரை ($HMnO_4$-ஆக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து Mn++-ஐ கண்டறிவதில் இது குறுக்கிடுவதால்) நன்கு கழுவவேண்டும். புனலிலிருந்து வடியும் வடிநீரின் சில சொட்டுகளுடன் ஒரு சொட்டு $Hg_2(NO_3)_2$-டன் Hg_2Cl_2 கலங்கலை கொடுக்காத வரை கழுவுதலை தொடரவேண்டும்.

கழுவப்பட்ட வீழ்படிவை சிறிதளவு KNO_2 அல்லது $NaNO_2$-ஐ கொண்ட HNO_3-டன் சேர்த்து இலேசாக சூடு செய்து கரை (Mn^{IV}-ஐ Mn^{II}-ஆக ஒடுக்க, இல்லையென்றால் $MnO(OH)_2$ வீழ்படிவு HNO_3-இல் கரையாது) கரைசலை கொதிக்க வைத்து மிகையான நைட்ரைட்டை சிதைத்துவிட்டு Mn++-க்கும் Fe+++-க்கும் தனித்தனியாக* சோதனை செய்.

(அ) மாங்கனீஸ்: சில துளிகள் கரைசலை சிறிதளது நீருடன் விளாவி சிறிது $NaBiO_3$-ஐ சேர். கருஞ்சிவப்பு அல்லது ஊதா நிறம் தோன்றினல் ($HMnO_4$) நாம் Mn++ உள்ளதென்று தெரிந்துகொள்ளலாம்.

HNO_3 அல்லது $(NH_4)_2S_2O_4$-டன் $AgNO_3$-ஐ சேர்த்து (வினைவேக மாற்றி) PbO_2-டன் வினைப்படுத்துவதையும் பயன்படுத்தலாம். இவ்விரண்டு தறுவாய்களிலும் அறியவேண்டிய கரைசலை சிறிதளவுதான் சேர்த்துக்கொள்ளவேண்டும். இல்லையென்றால்

* முன்னேடிச் சோதனைகளால் அயர்ன் உண்டு இல்லை என்று முடிவாக தீர்மானிக்கப்பட்டிருந்தால் இந்த படியில் அதற்கு சோதனை தேவையில்லை

$HMnO_4$-க்குப் பதில் பழுப்புநிற வீழ்படிவாக $MnO(OH)_2$ தோன்றும். விளாவப்பட்ட கரைசலில் கண்ணுடித் தண்டை நனைத்து சூடுபடுத்தப்பட்ட ஆக்சிஜனேற்ற கலவையில் கணநேரம் அமுக்கி வைத்திருப்பதுதான் சிறந்த செய்முறையாகும். கருஞ் சிவப்பு நிறம் மிக இலேசாக இருந்தால் இச் செயல் முறையை திரும்ப செய்யவேண்டும்.

(ஆ) $K_4[Fe(CN)_6]$ அல்லது NH_4CNS-டன் சோதனை செய்து அயர்ன் கண்டறியப்படுகிறது.

8. **CrO_4^{--}-ஐக் கண்டறிதல்:** கரைசல் மஞ்சளாயிருந்தால் CrO_4^{--} உள்ளதென்று பொருள். இதைப் பின்வரும் சோதனை களால் உறுதிப்படுத்தலாம்.

(அ) ஒரு துண்டு காகிதத்தின்மீது ஒரு சொட்டு கரைசலை வைத்து அதனுடன் ஒரு சொட்டு பென்சிடீன் அசிட்டேட் கரைசலை சேர். நீல நிறம் உண்டானல் CrO_4^{--} உள்ளதென்று பொருள்.

(ஆ) கரைசலின் சில துளிகளுடன் அசிட்டிக் அமிலத்தின் மணம் வரும்வரை அந்த அமிலத்தை சேர். லெட் உப்புகரைசல் சில சொட்டுகளைச் சேர். CrO_4^{--} இருந்தால்* மஞ்சள் நிற $PbCrO_4$ வீழ்படிவடைகிறது.

CrO_4^{--} இருந்தால் 9-இல் விவரித்துள்ளபடி அதை நீக்கு. CrO_4^{--} இல்லையென்ருல் 10-இல் குறிப்பிட்டபடி தொடர்ந்து செய்.

9. **CrO_4^{--}ஐப் பிரித்தல்:** கரைசல் அமிலத் தன்மை அடையும் வரை CH_3COOH-ஐ சேர்த்து $BaCl_2$ கரைசலால் CrO_4^{--}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய். வீழ்படிவடைந்த $BaCrO_4$ (மேலும் $BaSO_4$)-ஐ வடிகட்டு.** 10-இல் விவரித்துள்ளபடி வடிநீரை ஆராய்க. மேற்கண்ட சோதனைகளால் CrO_4^{--} இருப்பது சந்தேகமாயிருந்தால் அதை இப்போது உறுதிப்படுத்

* மூலக் கரைசலிலுள்ள SO_4^{--} அயனிகளை நீக்கும் வகையில் தொகுதி III சல்பைடுகளை நன்கு கழுவாவிட்டால் CrO_4^{--} இல்லாதபோது $PbSO_4$ வெண்ணிற வீழ்படிவு தோன்றும்.

** வீழ்படிவடைந்த தொகுதி III சல்பைடுகளை நன்கு கழுவாவிட்டால் மூலக் கரைசலிலிருந்து பரப்புக் கவர்ச்சி அடைந்த SO_4^{--} அயனி களால் $BaSO_4$ தோன்றுகிறது.

தலாம். வீழ்படிவை 1–2 மி.லி. 2N HCl அல்லது HNO_3-டன் சேர்த்து சூடு செய்; வடிகட்டி கசடை நீக்கு. வடிநீரை குளிர்வித்து சிறிது அமைல் ஆல்கஹாலேயும் 1-2 சொட்டுகள் ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடையும் சேர். சோதனைக் குழாயில் உள்ளவைகளே உடனே கலக்கு. நீல நிற பெர்குரோமிக் அமில H_2CrO_6 வளையம் குரோமியம் உள்ளதை நிரூபிக்கிறது.

10. செயல்முறை 9-இல் அல்லது CrO_4^{--} இல்லாதபோது 6-இல் கிடைத்த கரைசலே தனித்தனியாக எடுத்துக்கொண்டு அலுமினியம், சிங்க் ஆகியவற்றைக் கண்டறியலாம். பிந்திய தறுவாயில் கரைசல் *அமிலத் தன்மை அடையும் வரை CH_3COOH-ஐ சேர்க்கவேண்டும்.

(அ) அலுமினியம் : அமிலக் கரைசலின் ஒரு பகுதிக்கு திண்ம NH_4Cl-யும் (அம்மோனியம் உப்புகளில் கரையும் சிங்க் ஹைட்ராக் சைடு வீழ்படிவாவதை தடுப்பதற்கு) அம்மோனியா மணம் வரும் வரை NH_4OH-யும் சேர். கரைசலே கொதிக்க வை. வெண்மை யான மயிர்போன்ற $Al(OH)_3$ வீழ்படிவு தோன்றினுல் Al^{+++} உள்ளதென்று பொருள். இதை நிரூபிக்க வீழ்படிவை வடிகட்டி கழுவி குறைந்தபட்ச அளவு அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரை. இக் கரைசலேக்கொண்டு Al^{+++}-க்கு உறுதிப்படுத்தும் சோதனைகளே செய்; சான்ருக அலுமினுன், அலிசரின் அல்லது மோரின்—டன் செய்யும் சோதனைகள்.

அலுமினியத்தை சரியாக கண்டறிவது கரைசலே சரியாக அமிலத் தன்மை அடையச் செய்வதையும், தொடர்ந்து அம்மோனியாவை சேர்ப்பதையும் சார்ந்துள்ளது. போதுமான அளவு அமிலத்தை சேர்க்காவிட்டால் NH_4OH-ஆல் வீழ்படிவடை யாத AlO_2^- நேர் அயனிகளாக அலுமினியம் கரைசலில் இருக்கும். மாருக சேர்க்கப்பட்ட அம்மோனியா போதுமானதாயில்லா விட்டால் கரைசல் அமிலத்தன்மையுடன் இருக்கும். $Al(OH)_3$ வீழ்படிவடையாது. மிக அதிகமான NH_4OH-ஐ சேர்ப்பதும் உகந்ததல்ல. ஏனென்ருல் வீழ்படிவு கரைந்து அலுமினேட் தோன்றும். அலுமினியத்தின் அளவு Al^{+++} குறைவாயிருந்தால்

---

* கரைசல் மிகையாக விளாவுதல் அடைவதைத் தடுக்க மிக அதிக மாக உள்ள காரத்தை அடர் அசிட்டிக் அமிலக் கரைசலால் நடுநிலேப் படுத்த வேண்டும். ஒரு சொட்டுக் கரைசல் பினுப்தலின் தாளுடன் (1% பினுப்தலின் கரைசலில் செறிவிக்கப்பட்டு உலர்த்தப்பட்ட தாள்) சிவப்பு நிறத்தை கொடுக்கும் வரையில் அமிலத்தை சிறிது சிறிதாக சேர்க்க வேண்டும்.

வீழ்படிவின் செதில்களை எளிதில் பார்க்க இயலாது. குடுவையில் அல்லது சோதனைக் குழாயிலுள்ளதை கவனமாக ஆராய வேண்டும்; செதில்கள் பெரும்பாலும் மேலே மிதக்கின்றன.

(ஆ) சிங்க்: கரைசலின் மற்றொரு பகுதியை அசிட்டிக் அமிலத்தால் அமிலப்படுத்தி H_2S-ஐ அதன் மூலம் செலுத்து. HCl-இல் கரையக்கூடிய ZnS வெண்ணிற வீழ்படிவு தோன்றினால் Zn^{++} உள்ளதென்று பொருள். இதை உறுதிப்படுத்த வீழ்படிவை வடிகட்டி குறைந்தபட்ச அளவு 2N HCl-இல் கரை. ஒரு சொட்டுக் கரைசலை கண்ணாடித் தட்டில் எடுத்துக்கொண்டு ஆவியாக்கு, திண்மத்தை குளிர்வித்து $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ கரைசலுடன் வினைப் படுத்தி 1-2 நிமிடங்கள் வைத்திரு. $Zn[Hg(CNS)_4]$-இன் தனிச் சிறப்புடைய படிகங்கள் (படம் 32) Zn^{++} இருப்பதை நிரூபிக் கின்றன.

மாற்றுவழியாக 0.02% $CoCl_2$ கரைசல் (செறிவு அதிகமானதல்ல) முன்னிலையில் $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$-டன் வினைப்படுத்தி Zn^{++}-க்கு சோதனை செய்யலாம். இச்சோதனைக்கு முன் HCl-இல் ZnS கரைவதால் தோன்றும் H_2S-ஐ கொதிக்க வைத்து நீக்கவேண்டும். $BaCrO_4$-ஐ பிரித்தபின் கிடைக்கும் வடிநீரின் ஒரு பகுதியை 2N HCl-டன் அமிலப்படுத்தி நேரடியாக இம் முறையை பயன்படுத்தி Zn^{++}-ஐ கண்டறியலாம்.

6-இல் விவரித்துள்ளபடி Fe^{+++}, Mn^{++} ஆகியவற்றிலிருந்து Zn^{++}-ஐ பிரிப்பது அவ்வளவு நுட்பமானது அல்ல என்பதை நினைவு கூறவேண்டும். Zn^{++}-ஐ முழுமையாக பிரிப்பதற்கு மிக அதிக மான காரம் தேவைப்படுகிறது; இல்லையென்றால் சிங்க் முழுவதும் வீழ்படிவில் இருக்கும். ஆகையால் முன்னோடிச் சோதனைகளால் சிங்க்கை கண்டுபிடித்திருந்த போதிலும் இப்படியில் அதை கண்டறிய முடியாமற் போகலாம்.

11. தொகுதி I, II எதிர் அயனிகளை கண்டறிவதற்கு கரைசலைத் தயாரித்தல்: 3-இல் கிடைத்த கரைசல் தொகுதி I, II எதிர் அயனிகளையும் மிகையான $((NH_4)S$-ம் அம்மோனியம் சேர்மங் களையும் கொண்டுள்ளது. இக் கரைசலிலிருந்து $(NH_4)_2S$-ஐ நீக்க மிகையான அசிட்டிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து உடனே (வளி மண்டல ஆக்சிஜனால் S^{--} ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து SO_4^{---}-ஆக மாறுவதை தவிர்க்க). CH_3COONH_4 தோன்றுகிறது, H_2S வெளிப்படுகிறது (புகை வெளியேறும் அறைப் பெட்டியை பயன் படுத்தவேண்டும்). ஹைட்ரஜன் சல்பைடின் மணம் மறைந்த

தொகுதிகள் III—I கலவைகளின் பகுப்பாய்வு (ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு முறை)

1. வீழ்படிவை நீர்த்த HCl-இல் கரை, கரையாத $BaSO_4$, $SrSO_4$, ($CaSO_4$) கசடை பிரி. அட்டவணை 12-இன் படி ஆராய்க.

2. தனித்தனியாக (அ) NH_4^+ (ஆ) Fe^{++}, Fe^{+++} (இ) Zn^{++} ஆகியவற்றிற்கு முன்னோடிச் சோதனைகள்.

3. NH_4OH, NH_4Cl முன்னிலையில் தொகுதி III-ஐ $(NH_4)_2S$-ஆல் வீழ்படிவடையச் செய்தல்.

வீழ்படிவு: $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Fe_2S_3, FeS, MnS, ZnS, CoS, NiS	வடிநீர்: Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, K^+, Na [$(NH_4)_2S$, முதலியன]

4. Co^{++}, Ni^{++}-ஐ பிரிக்க வீழ்படிவை 1N HCl-டன் குளிர்ந்த நிலையில் வினைப்படுத்து.

கசடு: CoS, NiS	வடிநீர்: Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Zn^{++} [HCl, H_2S]

5. HCl, H_2O_2 கலவையுடன் சேர்த்து கொதிக்க வைத்து கரை. வீழ்படிவடையும் சல்பரை பிரி. Co^{++}-ம் Ni^{++}-ம் சோதனை செய்.

6. H_2O_2 முன்னிலையில் கொதிநிலையில் மிகையான NaOH-ஆல் Al^{+++}, Cr^{+++}, Zn^{++}, -லிருந்து Fe^{++}, Mn^{++}-ஐ பிரி.

வீழ்படிவு: $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$	வடிநீர்: AlO_2^-, CrO_4^{--}, ZnO_2^{--} (NaOH)

7. நன்றாக கழுவு KNO_2 முன்னிலையில் HNO_3-இல் கரை. Mn^{++}, Fe^{+++} ஆகியவற்றிற்கு சோதனை செய்.

8. CrO_4^{--}-க்கு சோதனை

9. CH_3COOH-ஆல் அமிலப்படுத்திய கரைசலை $BaCl_2$-டன் வினைப்படுத்தி CrO_4^{--}-ஐ பிரி.

வீழ்படிவு: $BaCrO_4$	வடிநீர்: Al^{+++}, Zn^{++}, (CH_3COOH)
ஆராயப்படாதது	10. Al^{+++}, Zn^{++} ஆகியவற்றிற்கு சோதனை (அமிலக் கரைசலில்)

11. CH_3COOH-டன் கொதிக்க வைத்து $(NH_4)_2S$-ஐ சிதைத்துவிடு. வீழ்படிவடைந்த சல்பரை நீக்கு. பெரும்பாலான அம்மோனியம் உப்புகளை ஆவியாக்கி பற்றவைத்து நீக்கு. கசடை HCl-இல் கரை. தொகுதி II, I எதிர் அயனிகளை அட்டவணை 12-இன் படி சோதனை செய்.

பின் வீழ்படிவடைந்த சல்பரை வடிகட்டி, ஆவியாக்கி நன்கு சூடு செய்து பெரும்பாலான அம்மோனியம் உப்புகளை நீக்கு. இது மிக முக்கியம். ஏனென்றால் தொகுதி II கார்பனேட்டுகள் அம்மோனியம் உப்புகளில் கணிசமான அளவு கரைவதால் மிக அதிகமான அம்மோனியம் உப்புகளின் முன்னிலையில் Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} அயனிகள் அம்மோனியம் கார்பனேட்டால் முழுமையாக வீழ்படிவடைவதில்லை (அல்லது வீழ்படிவடைதல் நிகழாமலே போகலாம்) உலர்ந்த கசடை HCl-ஆல் அமிலமாகிய நீருடன் வினைப் படுத்தி கரைசலை வடிகட்டி கிடைக்கும் வடிநீரைக்கொண்டு பப.172-173-இல் விவரித்துள்ளபடி தொகுதி II, I-க்கு பகுப்பாய்வு செய்.

எனினும், பகுப்பாய்வின்போது S^{--} அயனிகள் ஓரளவு SO_4^{--} அயனிகளாக ஆக்சிஜனேற்றமடைகின்றன. இத்தறுவாயில் சூடு படுத்தலுக்குப்பின் கிடைக்கும் திண்மம் தொகுதி II சல்பேட்டுகளை கொண்டுள்ளது. ஆகையால் இக்கசடு HCl-ஆல் அமிலமாகிய நீரில் கரையாவிட்டால் ப. 172-இல் குறிப்பிட்டுள்ளது போல் இதைக்கொண்டு சல்பேட்டுகளுக்கு சோதனை செய்யவேண்டும்.

அம்மோனியா முறை

H_2O_2-டன் செய்யும் மேற்கண்ட முறையின் அதே தொடக்க படிகள் (அதாவது மேலே விவரித்துள்ள 1-3 படிகள் வரை) அம்மோனியா முறை பகுப்பாய்விற்கும் பொருந்தும்.

4. வீழ்படிவடைந்த தொகுதி III சல்பைடுகளையும் ஹைட்ராக்சைடுகளையும் கரைத்தல், Fe^{++}-ஐ Fe^{+++}-ஆக ஆக்சிஜனேற்றம் அடைதல்: 3-இல் கிடைத்த தொகுதி III சல்பைடுகள், ஹைட்ராக்சைடுகள் அடங்கிய வீழ்படிவை நன்கு கழுவி 6 N HNO_3-டன் சேர்த்து சூடு செய். இத்துடன் வினையை தூண்டக் கூடிய 3-5 சொட்டுகள் KNO_2 கரைசலைச் சேர்த்துக்கொள்ளவேண்டும். கருப்பு நிற கசடு எஞ்சியிருந்தால் மேலும் HNO_3-ஐ சேர்த்து மீண்டும் சூடு செய். வடிகட்டி வீழ்படிவடைந்த சல்பரை* நீக்கு. வடிநீரை நீருடன் விளாவு.

ஹைட்ரோகுளோரிக் அல்லது சல்பூரிக் அமிலத்தில் NiS-ம் CoS-ம் கரையாதிருப்பதால் நைட்ரிக் அமிலத்தை பயன்

* பரப்புக்கவர்ச்சி அடைந்த சல்பைடுகளால் இது சாம்பல் அல்லது ஆழ்ந்த சாம்பல் நிறத்தை அடையலாம். வடிகட்டலுக்குப் பின் சல்பரால் கலங்கல் ஏதாவது இருந்தால் அதைப் புறக்கணித்துவிடலாம்.

படுத்துகிறோம். மேலும் Fe^{++}-ஐ HNO_3 ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து Fe^{+++}-ஆக மாற்றுகிறது. இது பகுப்பாய்வில் மற்றொரு நல்விளைவை ஏற்படுத்துகிறது. வடிநீரை 5-இன் படி ஆராய்க.

5. Co^{++}, Mn^{++} ஆகியவற்றைக் கண்டறிதல் : மேற்கொண்டு NH_4Cl முன்னிலையில் அம்மோனியாவால் அலுமினியம், குரோமியம், ஃபெரிக் அயர்ன் ஆகியவற்றின் ஹைட்ராக்சைடுகளை வீழ்படிவடையச் செய்யும்போது Co^{++}-ம் Mn^{++}-ம் கணிசமான அளவு சகவீழ்படிவடைகின்றன. இந்த அயனிகள் வீழ்படிவிலும் வடிநீரிலும் பரவுகின்றன. எனவே ஹைட்ராக்சைடை வீழ்படிவடையச் செய்யுமுன்பு இவைகளுக்கு சோதனை செய்ய வேண்டும். தொகுதி III சல்பைடுகளையும், ஹைட்ராக்சைடுகளையும் HNO_3-இல் கரைத்து பெறப்படும் (4-இல் விவரித்துள்ளபடி) கரைசலை சில பகுதிகளாக பிரித்துக்கொண்டு இச் சோதனைகள் செய்யப்படுகின்றன.

(அ) நைட்ரிக் அமிலக் கரைசலின் ஒரு பகுதியைக்கொண்டு முந்திய முறையின் அதே சோதனைகளால் கோபால்ட் கண்டறியப் படுகிறது.

(ஆ) மாங்கனீசு : கரைசலின் 5 சொட்டுகளை 3–4 மி. லி. நீருடன் விளாவி, 1 மி. லி. 6 N HNO_3-ம் சிறிதளவு $NaBiO_3$ தூளையும் சேர். திரவத்தை கண்ணாடித் தண்டினால் நன்கு கலக்கி மிகையான $NaBiO_3$-ஐ படிய வை. கருஞ்சிவப்பு அல்லது ஊதா கரைசல் (MnO_4^--இன் காரணமாக) உண்டானால் Mn^{++} உள்ளதென்று பொருள்.

Mn^{++}-க்குரிய மற்ற சோதனைகளையும் பயன்படுத்தலாம் : சான்றாக PbO_2 அல்லது $(NH_4)_2S_2O_8$-டன் வினை (பகுதி 56-5 பார்க்க). சிறிய அளவில் Cl^- அயனிகள் இருந்தாலும் இவைகள் MnO_4^--ஐ $MnO(OH)_2$-ஆக (பழுப்பு நிற வீழ்படிவு) அல்லது Mn^{++}-ஆக கூட ஒடுக்கம் செய்கின்றன, எனவே அவைகள் இச் சோதனைகளில் குறுக்கிடுகின்றன. தொகுதி III-இன் வீழ்படிவு Cl அயனிகளை பரப்புக் கவர்ச்சி செய்கின்றன, வீழ்படிவை கரைக்கும்போது (குறிப்பாக வீழ்படிவை நன்கு கழுவாவிட்டால்) கணிசமான அளவு குளோரைடு கரைசலை அடைகிறது. $NaBiO_3$-டன் குளிர்ந்த நிலையில் Mn^{++}-க்கு செய்யப்படும் சோதனையில் Cl அயனிகள் அவ்வளவாக குறுக்கிடுவதில்லை, ஆனால் மற்ற சோதனைகளில் குளோரைடுகளை நீக்கவேண்டும். இதை செய்ய 2–4 மி.லி. கரைசலுக்கு 2 N NaOH-ஐ சேர்த்து, சூடு செய்து, வடி

கட்டி, வீழ்படிவை இரண்டு தடவை கழுவி, 4-6 சொட்டுகள் 2N H_2SO_4-இல் கரைத்து சில சொட்டுகள் நீருடன் விளாவி விளாவப்பட்ட கரைசலைக்கொண்டு Mn^{++}-க்கு சோதனை செய்ய வேண்டும். Mn^{++}-இன் அளவு மிகக் குறைவாயிருந்தால்தான் PbO_2, $(NH_4)_2S_2O_8$ ஆகியவற்றுடன் செய்யும் சோதனைகள் பயனுடையதாக இருக்கும் என்பது நினைவு கூறத்தக்கது.

Cl^- அயனிகளை HCl வாயுவாக நீக்குவதும் இயலும். 5–10 சொட்டுகள் கரைசலை நுண் மூசையில் எடுத்துக்கொண்டு 5–10 சொட்டுகள் 2N H_2SO_4-டன் சேர்த்து உலரும் வரை ஆவியாக்கு. திண்மத்தை குளிர்வித்து, சில சொட்டுகள் நீரில் கரைத்து பெறப்படும் கரைசலிலிருந்து 5 சொட்டுகள் கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு Mn^{++}-க்கான மேற்காணும் சோதனைகளை செய்.

6. Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}-ஆகியவற்றை வீழ்படிவடையச் செய்தல்: தொகுதி III எதிர் அயனிகளை (4-இல் விவரித்துள்ளபடி பெறப்பட்ட) கொண்ட நைட்ரிக் அமிலக் கரைசலுக்கு பூரித NH_4Cl கரைசலை சேர்த்து சூடு செய்து Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++} அயனிகள் வீழ்படிவடைய அடர் (13N) NH_4OH கரைசலை சேர். கரைசல் காரத் தன்மை பெறும்வரை அம்மோனியாவை சேர்த்து மேலும் 5 சொட்டுகளை சேர். வீழ்படிவின் நிறத்தைக்கொண்டு முடிவுகளை ஊகித்தறியலாம். வீழ்படிவை வடிகட்டி NH_4Cl கரைசலால் ஒரு தடவை கழுவு.

இச்செயல்முறையின்போது Al^{+++},Cr^{+++},Fe^{+++} ஹைட்ராக்சைடுகள் வீழ்படிவடைகின்றன. தொகுதி III-இன் எஞ்சியுள்ள எதிர் அயனிகள் (இவைகளின் ஹைட்ராக்சைடுகள் மிகையான அம்மோனியா அல்லது அம்மோனியம் உப்புகளில் கரைபவை) பெரும்பாலும் கரைசலில் Mn^{++}-அயனிகளாக, $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, $[Ni(NH_3)_6]^{++}$, $[CO(NH_3)_6]^{++}$ உள்ளன. இருப்பினும் சில Mn^{++}, Co^{++}, ஹைட்ராக்சைடுகளாக** வீழ்படிவடையலாம். வீழ்படிவை 7-இன்படியும் வடிநீரை 9-இன் படியும் ஆராய்க.

7. Cr^{+++}, Al^{+++}-லிருந்து Fe^{+++}-ஐ பிரித்தல்: 6-இல் கிடைத்த வீழ்படிவை 6N NaOH-டன் வினைப்படுத்தி சூடு செய்.

---

* வடிநீர் கலங்கியிருந்தால் நீர்த்தொட்டியின்மீது வைத்து சில நிமிடங்களுக்கு மீண்டும் சூடு செய்து மீண்டும் வடிகட்டு. இரண்டு வீழ்படிவுகளையும் சேர்த்து அவைகளை கழுவு.

** இதனால்தான் உபதொகுதிகளை பிரிக்குமுன்பு இவைகளுக்கு சோதனை செய்ய வேண்டும்.

சூடு செய்வதை தொடர்ந்து 5-6 சொட்டுகள் 3% H_2O_2-ஐ சேர் (சொட்டு சொட்டாக). சேர்க்கும்போது ஒவ்வொரு தடவையும் சிறிது நேரம் கலக்கு. 2-3 நிமிடங்களுக்கு சூடு செய்து வடிகட்டு. இச்செயல்முறையின்போது $Al(OH)_3$ காரத்தில் கரைந்து அலுமினேட்டை (AlO_2^- அயனிகள்) கொடுக்கிறது ; $Cr(OH)_3$ காரத்துடன் H_2O_2 முன்னிலையில் வினைப்பட்டு CrO_4^{--} அயனிகளை கொடுக்கிறது. எனவே கசடு $Fe(OH)_3$-டன் முன்னரே சகவீழ்படிவடைந்த மாங்கனீஸ் (II), கோபால்ட் (II) ஆகியவற்றின் ஹைட்ராக்சைடுகளும் உள்ளன. இவைகள் H_2O_2-ஆல் $MnO(OH)_2$-ஆகவும் $Co(OH)_3$-ஆகவும் ஆக்சிஜனேற்றமடைகின்றன. கசடிலுள்ள எல்லா அயனிகளையும் முன்னரே கண்டு பிடித்துவிட்டதால் இதை ஆராயவேண்டியதில்லை.*

வடிநீர் CrO_4^{--}, AlO_2^{--}, மிகையான NaOH-ஐ கொண்டுள்ளது ; இதை 8-இன்படி ஆராயலாம்.

8. 7-லிருந்து கிடைத்த வடிநீரைப் பகுதிகளாகப் பிரித்துக் கொண்டு குரோமியத்தையும் அலுமினியத்தையும் கண்டறியலாம்.

(அ) ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு முறையில் விவரித்துள்ளது போல் CrO_4^{--}-க்கு சோதனை செய்யவும்.

(ஆ) Al^{+++}-அயனிகள் CrO_4^{--}-ஐ பிரிக்காமல் திறன் மிகுந்த காரக் கரைசலை 2N H_2SO_4-டன் சேர்த்து அமிலப்படுத்தி $pH<4$ இருக்குமாறு செய். பிறகு திறன் குறைந்த காரத் தன்மையை ($pH\approx9$) அடையும்வரை அம்மோனியாவை சேர்த்து சூடு செய்.** வெண்மையான மயிர் போன்ற $Al(OH)_3$ வீழ்படிவு Al^{+++} உள்ளதை காட்டுகிறது. அலுமினியம் இருந்தால் வீழ்படிவை வடிகட்டி கழுவி அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைத்து அலிசரின், அலுமினான் அல்லது மோரினுடன் வினைப்படுத்தி Al^{+++} உள்ளதென்று உறுதிப்படுத்தலாம்.

9. Ni^{++}-ஐக் கண்டறிதல்: Mn^{++} மேலும் நிக்கல், கோபால்ட், சிங்க் ஆகியவற்றின் அம்மைன் அணைவுகளைகொண்ட அம்மோனியா சேர்ந்த கரைசலின் ஒரு பகுதியுடன் டை மெத்தில்

---

* தேவைப்பட்டால் இதை கழுவி, 1—2 சொட்டுகள் KNO_2 அல்லது H_2O_2 கரைசலைக் கொண்ட (Mn^{IV}-ஐ ஒடுக்க) H_2SO_4-இல் கரைத்து Fe^{+++}, Mn^{++}, Co^{++} ஆகியவற்றிற்கு தனித்தனியாக சோதனை செய்யலாம்.

** ப. 435-10-னுடைய அடிக்குறிப்பைப் பார்.

கிளேயாக்சைமை சேர்த்து நிக்கலுக்கு சோதனை செய். ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு முறையில் செய்ததுபோல் இச் சோதனையை செய்யலாம்.

10. Zn^{++}-அயனிக்கான உறுதிப்படுத்தும் சோதனைகள்: முன்னோடிச் சோதனைகளில் சிங்க் கண்டுபிடிக்கப்பட்டால் கரைசலை HCl-ஆல் இலேசாக அமிலப்படுத்தி Zn^{++} சோதனைகளை திரும்பச் செய். இலேசான அமிலத்தன்மையுள்ள கரைசலை குளிர்ந்த நிலையில் $CaCO_3$ தூளுடன் கலக்கி 2e-இல் விவரித்துள்ளபடி வினைப்படுத்து.

பிரிடீன் முறை: பிரிடீன் C_5H_5N என்பது வீரியமற்ற காரம் $(K = 1.4 \times 10^{-9})$. குறைவான திறனுள்ள அமிலக் கரைசலில் $(C_5H_5NH)NO_3$ போன்ற, மிகையான பிரிடீனுடன் $pH \approx 6.5$ உள்ள தாங்கல் கரைசலை கொடுக்கும் உப்புகளை அளிக்கிறது. இந்த pH-இல் Fe^{+++}, Al^{+++}, Cr^{+++} அயனிகள் ஹைட்ராக்சைடுகளாக முழுமையாக வீழ்படிவடைகின்றன என்று அட்டவணை 10 காட்டுகிறது. மாறாக இந்த pH-இல் Mn^{++}, Zn^{++}, Ni^{++}, Co^{++} அயனிகள் வீழ்படிவடையாமல் $[M\epsilon(C_5H_5N)_2]^{++}$ போன்ற மாதிரி அமைப்புள்ள பிரிடீன் அணைவுகளாக கரைசலில் உள்ளன. வழக்கமான முறைகளால் அவைகளை கரைசலில் கண்டறியலாம். ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு முறையிலும் அம்மோனியா முறையிலும் பகுப்பாய்வின் தொடக்கப் படிகள் ஒத்துள்ளன. அதற்கடுத்த செய்முறை பின்வருமாறு:

6. தொகுதி III-இன் மற்ற அயனிகளிலிருந்து Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++} ஆகியவற்றை பிரித்தல்: தொகுதி III சல்பைடுகளையும் ஹைட்ராக்சைடுகளையும் HNO_3-இல் கரைத்தபின் (4-இன்படி) கிடைக்கும் வடிநீரை நீருடன் விளாவி நிலையான கலங்கல் தோன்றும் வரை Na_2CO_3-டன் நடுநிலைப்படுத்து. இதை 1-2 சொட்டுகள் 6N HNO_3-இல் கரை. இந்த இலேசான அமிலக் கரைசலை சூடு செய்து பூரித NH_4NO_3 கரைசலை சேர்த்து 20% பிரிடீன் கரைசலால் Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++} ஆகியவற்றை வீழ்படிவடையச் செய். பிரிடீனை சொட்டு சொட்டாக சேர்த்து கண்ணுடித்தண்டால் தொடர்ந்தாற்போல் கலக்கு. வீழ்படிவடைதல் முழுமையாயிற்று என்று உறுதி செய்த பின்னர் கரைசலை குளிர்விக்காமல் $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ கொண்ட வீழ்படிவை வடிகட்டு. வீழ்படிவின் நிறத்திலிருந்து இருக்கக்கூடிய அயனிகளை முன்கூட்டி ஊகிக்கலாம். 1-2 சொட்டுகள் பிரிடீன் சேர்ந்த சூடான 3% NH_4NO_3-ஆல் வீழ்படிவை கழுவி, அம்மோனியா முறையிலுள்ளது போல் ஆராய்க.

தொகுதிகள் III - I கலவையின் பகுப்பாய்வு (அம்மோனியா முறை)

1. HCl-இல் வீழ்படிவை கரை, கரையாத கசடை $BaSO_4$, $SrSO_4$, ($CaSO_4$) பிரி. 3-இன்படி (அட்டவணை 12) ஆராய்க.

2. NH_4^+, Fe^{+++}, Fe^{++}, Zn^{++} ஆகியவற்றிற்கு (தனித்தனியாக கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு) சோதனை செய்.

கரைசல்: Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Zn^{++}, Co^{++}, Ni^{++} தொகுதி II, I எதிர் அயனிகள் (HCl)

3. NH_4OH, NH_4Cl முன்னிலையில் தொகுதி III-ஐ $(NH_4)_2S$-ஆல் வீழ்படிவடையச் செய். வீழ்படிவை NH_4NO_3 நீர்க்கரைசலால் கழுவி Cl^--ஐ நீக்கு.

வீழ்படிவு: $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Fe_2S_3, FeS, MnS, ZnS, CoS, NiS.

4. வீழ்படிவை HNO_3-டன் சூடுசெய்து கரை, Fe^{++}-ஐ ஆக்சிஜனேற்றம் செய்.

வடிநீர்: Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Zn^{++}, Co^{++}, Ni^{++} (HNO_3)

5. வடிநீரை தனித்தனியாக எடுத்துக் கொண்டு Co^{++}, Mn^{++} ஆகியவற்றிற்கு சோதனை செய்.

6. Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++} ஆகியவற்றை வீழ்படிவடையச் செய்ய NH_4Cl முன்னிலையில் மிகையான NH_4OH-ஐ சேர்.

வீழ்படிவு: $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$; $Al(OH)_3$ ஓரளவு Mn, Co ஹைட்ராக்சைடுகள்

7. Cr^{+++}, Al^{+++}-லிருந்து Fe^{+++}-ஐ பிரிக்க மிகையான NaOH, H_2O_2-டன் வினைபடுத்து.

வீழ்படிவு, $Fe(OH)_3$, $Co(OH)_3$, $MnO(OH)_2$ ஆராயப்படவில்லை.

வடிநீர்: CrO_4^{--}, AlO_2^- (NaOH)

8. (அ) CrO_4^{--}-க்கு சோதனை செய்.

(ஆ) H_2SO_4-டன் அமிலமாகிய கரைசலுக்கு NH_4OH-ஐ சேர்த்து Al^{+++}-க்கு சோதனை செய் Al^{+++}-ஐ உறுதி செய்.

வடிநீர்: Mn^{++}, $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, $[Ni(NH_3)_6]^{++}$, $[Co(NH_3)_6]^{++}$, மிகையான NH_4OH, அம்மோனியம் உப்புகள்.

9. Ni^{++}-க்கு சோதனை செய்.

10. $CaCO_3$-டன் நடுநிலைப்படுத்திய பின் ∴பார்மேட் தாங்கல் சலவை அல்லது 0 01N HCl முன்பு Zn^{++}-ஐ H_2S-ஆல் வீழ்படிவடையச் செய்தல்.

வீழ்படிவு: ZnS-ஐ (சிறிது CoS, NiS, S-ம் இருக்கலாம்) HCl-இல் கரை. Zn^{++}-ஐ உறுதி செய்.

வடிநீர்: Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++} மிகையான NH_4^+ உப்புகள் ஆராயப்படவில்லை.

வடிநீர்: Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, K^+, Na^+, மிகையான $(NH_4)_2S$, மற்ற அம்மோனியம் சேர்மங்கள் CH_3COOH-டன் கொதிக்க வைத்து $(NH_4)_2S$ ஐ சிதைத்து விடு வீழ்படிவடைந்த சல்பரை நீக்கு. ஆவியாக்கி பற்றவைத்து பெரும்பாலான அம்மோனியம் உப்புகளை நீக்கு. உலர்ந்த கசடை HCl-இல் கரை தொகுதி II, I எதிர் அயனிகளுக்கு சோதனை செய். (அட்டவணை 12)

$[Mn(C_5H_5N)_2]^{++}$, $[Zn(C_5H_5N)_2]^{++}$, $[Ni(C_5H_5N)_2]^{++}$, $[CO(C_5H_5)_2]^{++}$ அயனிகளை கொண்ட வடிநீரைக் கொண்டு 7-இன்படி ஆராய்க.

7. Zn^{++}, Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++} ஆகியவற்றைக் கண்டறிதல் : 6-லிருந்து பெறப்படும் வடிநீரை பல பகுதிகளாக பிரித்து இந்த அயனிகளை பின்ன முறையால் கண்டுபிடிக்கலாம்.

(அ) Zn^{++} வடிநீரின் ஒரு பகுதிக்கு சம கன அளவு ஃபார்மேட் தாங்கல் கலவையை சேர். pH-ஐ (அது 2 இருக்க வேண்டும்) சரிபார்த்து கரைசல் மூலம் H_2S-ஐ 2-4 நிமிடங்கள் செலுத்து. வெண்ணிற ZnS வீழ்படிவு தோன்றினுல் Zn^{++} உள்ளதென்று பொருள். Zn^{++} உள்ளதென்று உறுதிப்படுத்தவேண்டிய தேவை ஏற்பட்டால் வீழ்படிவை வடிகட்டி, HCl-இல் கரைத்து, கொதிக்கவைத்து H_2S-ஐ நீக்கி உறுதிப்படுத்தும் சோதனைகளை செய்.

(ஆ) Mn^{++} அம்மோனியா முறை செய்முறையும் இதனுடையதும் ஒத்துள்ளது.

(இ) Co^{++} வடிநீரின் ஒருபகுதிக்கு 1-2 மி.லி. அமைல் ஆல்கஹாலையும் பூரித NH_4CNS கரைசலையும் சேர். சோதனைக் குழாயை குலுக்கு; அமைல் ஆல்கஹால் அடுக்கு நீலமானுல் Co^{++} உள்ளதென்று பொருள்.

(ஈ) Ni^{++}. 1-2 மி. லி. வடிநீருக்கு 3-4 மி. லி. அம்மோனியா சேர்ந்த டைமெத்தில்கிளையாக்சைம் கரைசலை சேர். பிரகாசமான சிவப்பு வீழ்படிவு தோன்றினுல் Ni^{++} உள்ளதென்று பொருள். இதையே Na_2HPO_4 படிவின்மீது பொட்டுச் சோதனையாக செய்யலாம்.

வினுக்களும் கணக்குகளும்

1. (அ) தொகுதிகள் I, II; (ஆ) தொகுதிகள் IV, V ஆகியவற்றிலிருந்து பகுப்பாய்வு தொகுதி III எவ்வாறு வேறுபட்டுள்ளது ?

2. நீர்த்த HCl தொகுதி III, IV சல்பைடுகளுடன் வினைப்படுவதில் உள்ள வேறுபாட்டை விளக்கு.

3. ஹைட்ரஜன் சல்பைடு Cu^{++}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. Mn^{++}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்வதில்லை. ஆனுல் Na_2S கரைசல் இரண்டு எதிர் அயனிகளையும் வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. இதை விளக்கு.

4. தொகுதி III வினைப்பொருளாக Na_2S அல்லது K_2S-ஐவிட $(NH_4)_2S$ ஏன் பயன்படுத்தப்படுகிறது?

5. H_2S, Zn^{++}-டன் வினைப்படுவதை விளக்கு. தொகுதிகள் III, II, I-இன் எல்லா எதிர் அயனிகளும் அடங்கிய கரைசலிலிருந்து சிங்க்கை எவ்வாறு முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்வது என்று விளக்கு.

6. CoS, NiS ஆகியனை ஏன் HCl-இல் கரைவதில்லை? அவைகளை எவ்வாறு கரைப்பது? வினைகளுக்கான சமன்பாடுகளைக் கொடு.

7. கோபால்ட், நிக்கல் ஆகியவற்றின் சல்பைடுகள் நீர்த்த HCl-இல் கரைவதில்லையென்றாலும் ஏன் அமிலக்கரைசல்களில் வீழ்படிவடைவதில்லை என்று விளக்கு.

8. தொகுதி III-ஐ அம்மோனியம் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்யுமுன்பு இரும்பினுடைய ஆக்சிஜனேற்ற நிலையை ஏன் நிர்ணயிக்க வேண்டும் என்று விளக்கு.

9. தொகுதி III எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்வதற்கான நிபந்தனைகளை கூறு, விளக்கு.

10. அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடு (அ) கார (ஆ) அமில பண்புகளை காட்டும் வினைகளை விளக்கு.

11. அலுமினேட் கரைசலிலிருந்து $Al(OH)_3$-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்யும் முறைகள் யாவை?

12. அலுமினியம், குரோமியம் (III) உப்புகளுடன் $(NH_4)_2S$, Na_2CO_3 ஆகியவை வினைப்படுவதை விளக்கு, விவரி.

13. மாங்கனீஸ் சல்பைடு, ஹைட்ராக்சைடு ஆகியவற்றின் கரைதிறன் பெருக்கங்களைப் பயன்படுத்தி 1 கி. அயனி Mn^{++}/லிட்டர் —உள்ள கரைசலிலிருந்து $Mn(OH)_2$-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்யும் அம்மோனியம் சல்பைடு கரைசலிலுள்ள OH^-, S^{--} அயனிச் செறிவுகளின் விகிதத்தை கணக்கிடு. முடிவிலிருந்து எதை தீர்மானிக்க இயலும்?

விடை: S^{--} செறிவைப் போல் அதிகமாக OH^--இன் செறிவும் குறைந்தபட்சம் $1{\cdot}4 \times 10^8$ இருக்க வேண்டும்.

14. Cr^{+++} அமில, கார கரைசல்களில் ஆக்சிஜனேற்றமடைவதால் தோன்றும் குரோமியம் நேர் அயனிகளை குறிப்பிடு. $Cr_2(SO_4)_3$ பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டால் KOH முன்னிலையில் ஆக்சிஜனேற்றமடைவதற்கான சமன்பாட்டை எழுது.

15. H_2SO_4 முன்னிலையில் H_2S-ஆல் $K_2Cr_2O_7$ ஒடுக்கம் அடைவதற்கான சமன்பாட்டை எழுது.

16. அயர்ன் (III), அலுமினியம், குரோமியம் (III), மாங்கனீஸ் (II), சிங்க் உப்புகள் அடங்கிய கலவைக்கு பின்வரும் வினைபொருள்களை சேர்த்தால் முறையே கரைசல் வீழ்படிவு ஆகியவற்றில் உள்ள பொருள்களின் பெயர்களைக் கூறு. (அ) குளிர்ந்த நிலையில் மிகையான NaOH; (ஆ) கொதி நிலையில் மிகையான NaOH; (இ) கொதிநிலையில் மிகையான NaOH-ம் H_2O_2-ம்; (ஈ) மிகையான NH_4OH; (உ) கொதிநிலையில் சோடியம் அசிட்டேட். இவ்வினைகளுக்கான சமன்பாடுகளைக் கொண்டு உன் விடைபை விளக்கு.

17. தொகுதி III, II-இன் மற்ற பாஸ்பேட்டுகளிலிருந்து $FePO_4$, $AlPO_4$ எவ்வாறு வேறுபடுகின்றன என்று விளக்கிக் கூறு.

18. அயர்னை கொண்டுள்ள வினைபொருள்களால் Fe^{+++}, Fe^{++} அயனிகளை ஏன் கண்டறிகிறோம் ?

19. கரைதிறனை விளக்கு (அ) NH_4Cl-இல் $Fe(OH)_2$ (ஆ) NH_4OH-இல் $Zn(OH)_2$. ஏன் NH_4Cl-இல் $Al(OH)_3$ கரைவதில்லை ?

20. பின்வரும் வினைகளுக்கு சமன்பாடுகளை எழுது: (அ) HCl முன்னிலையில் $KClO_3$-ஆல் (இது KCl-ஆக ஒடுக்கமடைகிறது) $FeCl_2$ ஆக்சிஜனேற்றமடைதல் (ஆ) H_2SO_3-ஆல் $Fe_2(SO_4)_3$ ஒடுக்கமடைதல்.

21. Mn^{++}-ஐ MnO_4-ஆக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்ய பயன்படும் வினைப்பொருள்கள் யாவை ? அவ்வினைகளுக்கான நிபந்தனைகளைக் கூறு. சமன்பாடுகளை எழுது.

22. எந்த வினைபொருள்களுடன் வினைபடுவதில் சிங்கேட்டுகள் அலுமினேட்டுகளிலிருந்து மாறுபடுகின்றன ?

23. தொகுதி III எதிர் அயனிகளை உப தொகுதிகளாக பிரிக்க பயன்படும் முறைகளைக் கூறு.

24. தொகுதிகள் I, II, III-இன் கலவைகளின் பகுப்பாய்வில் தனியாக கண்டறிய வேண்டிய எதிர் அயனிகள் யாவை ? ஏன் என்று விளக்கு.

25. தொகுதி III-இன் தொகுதி வினைப்பொருளால் வீழ்படிவடையும் சேர்மங்களைக் கூறு.

26. முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் Co^{++}, Ni^{++} அயனிகள் எவ்வாறு பிரிக்கப்படுகின்றன ?

27. நிக்கல், கோபால்ட் பிரித்தலில் கிடைத்த வடிநீரை மேலும் எவ்வாறு பிரிப்பது ? இச் செய்முறையில் Fe^{++}, Al^{+++}, Cr^{++}, Mn^{++}, Zn^{++} அயனிகளின் வினைகள் யாவை ?

28. முந்திய கேள்வியில் குறிப்பிடப்பட்ட பிரித்தலில் கிடைக்கும் வீழ்படிவையும் வடிநீரையும் எவ்வாறு ஆராய்வது என்று விவரி.

29. $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $AlCl_3$ ஆகியவற்றைக் கொண்ட கலவையை பகுப்பாய்வு எவ்வாறு செய்வாய்?

30. தொகுதி III, II, I-இன் எல்லா எதிர் அயனிகளையும் ஒரு கரைசல் பெற்றுள்ளது எனக் கொள்வோம். ஆனால் நாம் Mn^{++}, Cr^{+++}, Co^{++} இருக்கின்றனவா என்று சோதித்துப் பார்த்தால் போதும். பின்னச் சோதனைகளால் இந்த அயனிகளை எவ்வாறு கண்டறிவது என்று விவரி.

5. தொகுதி IV எதிர் அயனிகள்

கொள்கை அடிப்படைகள்

இந்த அத்தியாயத்தில் தொகுதி IV எதிர் அயனிகளின் வினைகளும் பகுப்பாய்வு செய்முறைகளும் ஆராயப்படுகின்றன. ஆக்சிஜனேற்ற-ஒடுக்க செயல்முறைகளை முன்னிலைப்படுத்துவதும் செய்து முடிக்கப்படுகிறது. இப்படியில் வேதியியலில் மிகுந்த முக்கியத்துவம் பெற்ற ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தை (oxidation potential) ஆராயலாம். ஆக்சிஜனேற்ற-ஒடுக்க வினைகளின் திசை, ஊடகம் வினையை இயக்குவது, செறிவுகள் வினையை இயக்குவது, ஆக்சிஜனேற்ற ஒடுக்க வினைகளின் சமநிலை மாறிலிகள் ஆகியவற்றைப் பற்றி சிந்திக்கலாம்.

61. ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்கள்

பல ஆக்சிஜனேற்ற-ஒடுக்க செயல் முறைகளை ஆராயும்போது, ஒரு பொருளை அல்லது அயனியை ஒரு ஆக்சிஜனேற்றி எளிதில் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யும்போது மற்றொன்று செய்வதில்லை என்பதை தொடர்ந்து காண்கிறோம். சான்றாக Br^- அயனிகளை தனி குளோரின் Cl_2 பின்வரும் சமன்பாட்டின்படி ஆக்சிஜனேற்றம் செய்கிறது.

$$Cl_2 + 2\,Br^- = Br_2 + 2\,Cl^-$$

ஆனால் Fe^{+++} அயனி Br^- அயனிகளை Br_2-ஆக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்வதில்லை. இருப்பினும் இது I^- அயனிகளை எளிதில் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்கின்றன.

$$2\,I^- + 2Fe^{+++} = I_2 + 2\,Fe^{++}$$

பல்வேறு ஆக்சிஜனேற்றிகளும் ஒடுக்கிகளும் வேதி வினைத் திறனில் வேறுபட்டுள்ளன என்பதை இக்கருத்துகள் தெளிவாக காட்டுகின்றன. சான்றாக Fe^{+++} அயனியைவிட Cl_2 வீரியமுள்ள ஆக்சிஜனேற்றி. Fe^{+++}-ஐ Fe^{++}-ஆக ஒடுக்கம் செய்யும் I^- அயனி Fe^{+++}-ஐ ஒடுக்கம் செய்ய இயலாத Br^--ஐ விட திறன் மிகுந்த ஒடுக்கியாகும்.

ஆக்சிஜனேற்ற-ஒடுக்க வினையின்போது ஏற்றியானது எலக்ட்ரானை வாங்குகிறது, ஒடுக்கி எலக்ட்ரான்களை கொடுக்கிறது. ஆக்சிஜன் ஏற்றி, ஒடுக்கிகளின் திறன்களில் உள்ள வேறுபாடு அவைகளிலுள்ள சில அணுக்கள் அல்லது அயனிகள் எலக்ட்ரான்களை ஏற்கும் அல்லது இழக்கும் நாட்டத்தில் உள்ள வேறுபாடுகளை சார்ந்துள்ளது. ஒரு அணு அல்லது அயனி எலக்ட்ரான்களை இழக்கும் நாட்டத்தை அதிகமாகப் பெற்றிருந்தால் அது திறன் மிக்க ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியாகும்; அணு அல்லது அயனியின் எலக்ட்ரானை வாங்கும் நாட்டம் அதிகமாயிருந்தால் அதன் ஒடுக்க பண்பு அதிகமாயிருக்கும்.

பல்வேறு அணுக்கள் அல்லது அயனிகளின் எலக்ட்ரானை இழக்கும், ஏற்கும் நாட்டத்தை பருமனறி ரீதியாக அளக்க வோல்டா (கேல்வனிக்) மின்கலங்களில் (பகுதி 50) நிகழும் வினைகளை ஆராய்ந்தறிய வேண்டும். ஒரு மின்கலத்தின் கூறுகளாக உள்ள இரண்டு அரைமின் கலங்களின் (half cells) இடையேயுள்ள மின் அழுத்த வேறுபாட்டை செல்லின் மின் உந்து விசை (emf electromotive force) எனலாம். இது ஆச்சிஜன் ஒடுக்கியின் அணுக்களிலிருந்து (அல்லது அயனிகள்) எலக்ட்ரான்கள் ஆக்சிஜன் ஏற்றியின் அணுக்களுக்கு (அல்லது அயனிகள்) செல்லும் நாட்டத்தின் அளவை குறிக்கிறது. இது ஒன்றோடொன்று தொடர்பு படுத்தப்பட்ட இரண்டு கலங்களில் உள்ள வாயுக்களின் அழுத்தங்களில் உள்ள வேறுபாடு, ஒரு கலத்திலிருந்து மற்றொரு கலத்திற்கு வாயு செல்லும் நாட்டத்தை நிர்ணயிப்பதைப் போலுள்ளது.

இத்தகைய செல்களின் அமைப்பில் முக்கியமானது ஆக்சிஜன் ஏற்றியும் ஒடுக்கியும், தனித்தனியாக வெவ்வேறு கலங்களில் வைத்திருப்பது ஆகும். எனவே இக்கலங்களை தொடர்புபடுத்தும் கலங்களை கடத்தியின் மூலம் எலக்ட்ரான்கள் இடப்பெயர்ச்சி அடைகின்றன.

மேலும் உள்சுற்றில் மின்சாரம் அயனிகளால் கடத்தப்படுவதால், அயனிகள் ஒரு கலத்திலிருந்து மற்றொரு கலத்திற்கு

விரவுதல் அடைய வேண்டும். இரண்டு கலங்களையும் நுண்துளை தடுப்பால் பிரிப்பதால் அல்லது இரண்டையும் மின்பாலம் என்பதால் இணைத்தும் இவ்விரவுதலை உண்டாக்க இயலும். இது மின் பகுளிக் கரைசலை கொண்ட (வழக்கமாக KCl) தலைகீழாகவுள்ள U வடிவ குழாயாகும்.

பின்வரும் வினையினால் மின் ஓட்டம் தோன்றக்கூடிய மின் கலத்தை ப. 337-இல் விவரித்துள்ள (படம் 28 பார்) முறைப்படி உருவாக்கலாம்.

$$SnCl_2 + 2\ FeCl_3 = SnCl_4 + 2\ FeCl_2$$

அல்லது

$$Sn^{++} + 2\ Fe^{+++} = Sn^{++++} + 2\ Fe^{++} \qquad (1)$$

இந்த மின்கலம் இயங்கும்போது ஆக்சிஜனேற்றியும் (Fe^{+++} அயனிகள்) ஒடுக்கியும் (Sn^{++} அயனிகள்) நேரடியாக சேராததால் வினை (1) தூரத்தில் நிகழும் வேதிவினை எனலாம். இருப்பினும் இதே வினையை நடைபெறச் செய்ய $FeCl_3$, $SnCl_2$ கரைசல்களை கலந்தால் போதும். ஆனால் இங்கு வினையினால் வெளிப்படும் வேதி ஆற்றல் வெப்ப ஆற்றலாக மாறுகிறது, மின் ஆற்றலாக மாறுவதில்லை.

மின்கலத்தின் வினையை பின்வருமாறு வரைந்து குறிப்பிடலாம்.

$$+(Pt)\rightarrow 2Fe^{+++}/2Fe^{++} \parallel Sn^{++++}/Sn^{++}\rightarrow(Pt)-$$

ஒடுக்கம் → ← ஏற்றம்

எலக்ட்ரான் இழப்பு அல்லது ஆக்சிஜனேற்றம் மின்கலத்தின் எதிர் மின்முனையிலும், எலக்ட்ரானை கவர்தல் அல்லது ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் நேர்மின்முனையிலும் நடைபெறுகின்றன என்பதை இத் திட்டம் காட்டுகிறது.

எலக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி எல்லா ஆக்சிஜனேற்ற-ஒடுக்க வினைகளிலும் நடைபெறுவதால், மற்ற பல ஆக்சிஜனேற்ற-ஒடுக்க வினைகளுக்குரிய மின்கலங்களையும் உருவாக்கலாம். இம்முறையில் அமைக்கப்படும் எந்த மின்கலமும் (வினைப்படும் பொருள்களின்

தரப்பட்ட செறிவுகளில்) குறிப்பிட்ட மின் உந்து விசையைப் பெற்றுள்ளது. இது மின்கலத்தின் கூறுகளான அரைமின் கலங்களின் மின் அழுத்தங்களிடையே உள்ள வேறுபாடாகும். ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியின் அணுக்களிலிருந்து (அல்லது அயனிகள்) ஆக்சிஜன் ஏற்றியின் அணுக்களுக்கு (அல்லது அயனிகள்) எலக்ட்ரான்கள் செல்லும் நாட்டத்தை அளவை emf குறிக்கிறது. எனவே பல்வேறு மின்கலங்களின் emf-ஐ ஆராய்ந்தால் பல்வேறு ஆக்சிஜனேற்றிகள், ஒடுக்கிகள் ஆகியவற்றின் திறன்களை ஒப்பிட இயலும்.

ஒரு மின்கலத்திலுள்ள தனிப்பட்ட அரை மின்கலங்கள் குறிப்பிட்ட ஆக்சிஜனேற்றியை மட்டுமல்லாது (அல்லது ஒடுக்கி) வினையினால் தோன்றும் பொருள்களையும் கொண்டிருக்கும். சான்றாக படம் 28-இல் காட்டப்பட்டுள்ள மின்கலத்தில் கலம் 2 Sn^{++} அயனிகளை மட்டுமல்லாது அவைகளிலிருந்து வினையினால் தோன்றிய Sn^{++++} அயனிகளையும் கொண்டிருக்கும். இந்த இரண்டு அயனிகள் ஒரு தனிமத்தின் (டின்) இரண்டு வேறுபட்ட ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகளில் உள்ளவை. இவைகள் ஒரு ஆக்சிஜனேற்ற-ஒடுக்க இரட்டையை உருவாக்குகின்றன. கொடுக்கப்பட்ட மின்கலத்தின் ஒரு அரை மின்கலமாயுள்ளன. இதை Sn^{++++}/Sn^{++} என்று குறிப்பிடலாம். இரண்டாவது அரை மின் கலம் Fe^{+++}/Fe^{++} ஆக்சிஜனேற்ற ஒடுக்க இரட்டையாகும்.

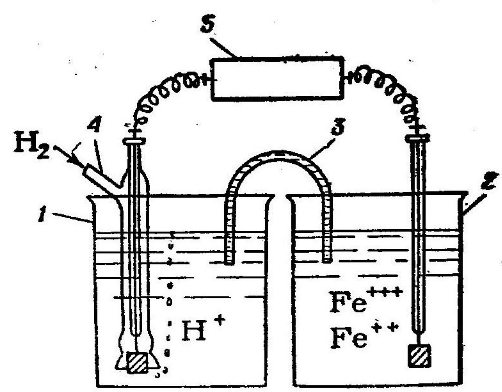
ஒவ்வொரு ஆக்சிஜனேற்ற ஒடுக்க இரட்டையும் தனிமத்தின் உயர்ந்த ஆக்சிஜனேற்ற நிலையான ஆக்சிஜனேற்றமடைந்த வடிவத்தையும் (Sn^{++++}, Fe^{+++}), குறைந்த ஆக்சிஜனேற்ற நிலையிலுள்ள ஒடுக்கமடைந்த வடிவத்தையும் கொண்டுள்ளன. இத்தகைய ஒவ்வொரு இரட்டையிலும் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்த வடிவம் ஏற்றியாகவும், ஒடுக்கமடைந்த ஒடுக்கியாகவும் உள்ளன.

இரண்டு ஆக்சிஜன் ஏற்ற-ஒடுக்க இரட்டைகளைக் கொண்ட மின்கலத்தின் emf-லிருந்து ஆக்சிஜனேற்றி, ஒடுக்கிகளின் திறன்களை பருமனறி ரீதியாக அளந்தறிய தனிப்பட்ட இரட்டைகளை ஒரே நியம இரட்டையுடன் இணைக்க வேண்டும். இந்த நோக்கத்திற்கு பயன்படும் நியம அமைப்பு $2H^+/H_2$ இரட்டையாகும். இதில் H^+ அயனி செறிவு (மிகச் சரியாகச் சொல்வதென்றால், வினைத்திறன்) 1 கி. அயனி/லிட்டர், ஹைட்ரஜன் வாயுவின் அழுத்தம் 1 அட்மாஸ்பியா. இதை நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனை என்போம்.

நியம ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களை நிர்ணயிக்க பயன்படும் கருவி படம் 35-இல் காட்டப்பட்டுள்ளது. கலம் 1 தேவைப்படும் செறிவுள்ள H_2SO_4 கரைசலைப் பெற்றுள்ளது. ஒரு பிளாட்டின மின்முனைமீது நுண்ணியதாக பொடி செய்யப்பட்ட பிளாட்டினத்தை (கருப்பு பிளாட்டினம்) மின்னாற்பகுப்பு முறையால் ஒரு ஏடாக படியவைத்து இதில் அமிழ்த்தி வைக்கப்பட்டுள்ளது. வேதித்தூய்மையான ஹைட்ரஜன் குழாய் 4-இன் மூலம் கரைசலினுள் செலுத்தப்படுகிறது; ஹைட்ரஜன் பிளாட்டின மின்முனையை வந்தடையும்போது நுண்டிய பிளாட்டினத்தின்மீது அது பரப்புக் கவர்ச்சி அடைகிறது. எனவே ஹைட்ரஜனால் ஆகியதுபோல் இந்த மின்முனை செயல்படுகிறது.

வெப்ப நிலைகளை அளப்பதற்கு பனிக்கட்டியின் உருகு நிலையை பூஜ்யம் என்று கொள்வதுபோல் ஹைட்ரஜன் மின்முனையின் மின்னழுத்தம் பூஜ்யம் என்று தன்முனைப்பாக நியமித்துக் கொள்கிறோம்.

எனவே படம் 35-இல் காட்டியபடி, ஹைட்ரஜன் மின்முனையை Fe^{+++}/Fe^{++} போன்ற மற்றொரு இரட்டையுடன்



படம் 35. Fe^{+++}/Fe^{++} அமைப்பின் நியம ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தை நிர்ணயித்தல்.
1, 2—முகவைகள்; 3—மின் பாலம்; 4—வாயு-வெளிவிடு குழாய்; 5—மின்னழுத்தமானி.

இணைத்து கிடைக்கும் மின்கலத்தின் emf-ஐ சிறப்பான கருவி 5-ஆல் அளக்கலாம். இக்கருவியின் பெயர் மின் அழுத்தமானி

(potentiometer). இந்த emf நாம் ஏற்றுக்கொண்டுள்ள அளவீட்டின்படி கொடுக்கப்பட்டுள்ள இரட்டையின் மின்னழுத்தமாகும். சோதனை மூலம் $[Fe^{+++}] = [Fe^{++}]$ உள்ளபோது மின்னழுத்தம் $(E) = +0{\cdot}77V$ என்று கண்டுபிடிக்கப்பட்டுள்ளது.

$$E_{Fe^{+++}/Fe^{++}} = +0{\cdot}77V$$

மின்னழுத்தத்தின் குறி நேர்க்குறியாயுள்ளபோது கொடுக்கப்பட்ட இரட்டை மின்கலத்தில் நேர் மின்முனையாகவும், நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனை எதிர்மின்முனையாகவும் செயல்படுகின்றன. எதிர்மின்முனை எலக்ட்ரான்களை மின்சுற்றிற்குக் கொடுப்பதாலும் நேர்மின் முனை எலக்ட்ரானை வாங்குவதாலும் மின்கலத்தில் பின்வரும் செயல்முறை நிகழ்கின்றன.

கலம் 1-இல் $H_2 - 2e = 2H^+$

கலம் 2-இல் $2Fe^{+++} + 2e = 2Fe^{++}$

இவ்வினைக்கான மொத்த சமன்பாடு

$$2Fe^{+++} + H_2 = 2H^+ + 2Fe^{++}$$

Fe^{+++}/Fe^{++} பதிலாக $Cl_2/2Cl^-$ இரட்டை ஹைட்ரஜன் மின்முனையுடன் இணைத்தால் அதன் மின்னழுத்தம்*

$$F_{Cl_2/2Cl^-} = +1{\cdot}36V$$

அப்படியென்றால் மின்கலத்தில் பின்வரும் வினை நிகழ்கிறதென்று பொருள்.

$$\overset{2e}{\overbrace{H_2 + Cl_2}} = 2H^+ + 2Cl^-$$

* இந்த அரைமின்கலம் ஹைட்ரஜன் மின்முனை போலவே செய்யப்படுகிறது. ஆனால் H_2SO_4 அமிலத்திற்குப் பதில் HCl கரைசல் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டது இதில் Cl^- அயனி செறிவு (சரியாகச் சொன்னால் வினைத்திறன்) 1 கி. அயனி/லிட்டர். இங்கு H_2க்குப் பதில் Cl_2 வாயு செலுத்தப்படுகிறது. பிளாட்டின மின்முனையுடன் குளோரின் வினைப்படுவதைத் தவிர்க்க குளோரின் வாயுவின் அழுத்தம் 1 அட்மாஸ்பியரைவிட கணிசமான அளவு குறைவாயிருக்க வேண்டும். இவ்விதம் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட emf-லிருந்து சிறப்பான ஒரு சூத்திரத்தைக் கொண்டு 1 அட்மாஸ்பியர் அழுத்தத்தில் emf எவ்வளவு இருக்குமென்று கணக்கிடலாம்.

முந்திய தறுவாயிலுள்ளதைப் போல் இவ்வினையின்போது தனி H_2-லிருந்து எலக்ட்ரான்கள் நீக்கப்படுகின்றன. ஆனால் இந்த எலக்ட்ரான்களை நீக்கும் ஆக்சிஜனேற்றியாக செயல்படுவது Fe^{+++} அயனிகளுக்குப் பதில் குளோரின் வாயு என்பது உணரத் தக்கது. இந்த மின்கலத்தின் emf $+1 \cdot 36V$. இது முந்தியதைவிட ($+0 \cdot 77V$) மிக அதிகமாக உள்ளது. ஆகவே எலக்ட்ரான்களை கவரும் நாட்டம் குளோரினுக்கு அதிகமாயுள்ளது. Fe^{++}-ஐவிட இது திறன்மிக்க ஆக்சிஜனேற்றி என்று நாம் முடிவு செய்ய இயலுகிறது. இருப்பினும் இரட்டைகளிலுள்ள ஆக்சிஜனேற்றிகளின் திறன்களை மட்டுமல்லாது ஒடுக்கிகளின் (Fe^{++}, Cl^- அயனிகள்) திறன்களையும் ஒப்பிட முடிகிறது.

சான்றாக Cl_2 திறன்மிக்க ஆக்சிஜனேற்றி என்று நாம் சொல்லும்போது அதன் அணுக்களுக்கு எலக்ட்ரான்களை கவரக்கூடிய நாட்டம் அதிகமாயுள்ளது என்று பொருள். அதாவது Cl^- அயனிகளாக மாறும் நாட்டம் அதிகமாயுள்ளது. அப்படியானால் Cl^- அயனிகள் எலக்ட்ரான்களை வலுவாக பிடித்துக்கொண்டுள்ளன. எனவே அவைகள் திறன் குறைந்த ஒடுக்கியாயுள்ளன. மறுதலையாக Fe^{+++}/Fe^{++} இரட்டையின் மின்னழுத்தம் $Cl_2/2Cl^-$-னுடையதைவிட குறைவாயுள்ளது. எனவே Fe^{+++} அயனிகள் எலக்ட்ரான்களை கவர்வதால் தோன்றும் Fe^{++} அயனிகள் எலக்ட்ரான்களைக் குறைவான வலுவுடன் பிடித்துக்கொண்டிருப்பதால் இவைகள் Cl^--ஐ விட திறன்மிக்க ஒடுக்கியாகும்.

இவ்விதம் நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனைக்கு எதிராக அளக்கப்பட்ட ஆக்சிஜனேற்ற-ஒடுக்க இரட்டைகளின் மின்னழுத்தங்கள், அதன் கூறுகளாயுள்ள ஆக்சிஜன் ஏற்றி-ஒடுக்கிகளின் ஆக்சிஜனேற்ற, ஒடுக்க வினைத்திறன்களை குறிப்பிடுகின்றன.

கொடுக்கப்பட்ட இரட்டையின் மின்னழுத்தம் அதிகமாயிருந்தால், அதன் ஆக்சிஜனேற்ற வடிவம் திறன்மிக்க ஏற்றியாகவும், ஒடுக்கமடைந்த வடிவம் வீரியம் குறைந்த ஒடுக்கியாகவும் இருக்கும்.

மின்னழுத்தம் அதிகரித்தால் ஆக்சிஜனேற்றிகளின் திறன் அதிகரிப்பதால், இந்த மின்னழுத்தங்கள் அக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்கள்* எனப்படும்.

* இருப்பினும் இச் சொல் வழக்கு மறுப்பில்லாமல் பயன்படுகிறது. இந்த மின்னழுத்தங்களை ஆக்சிஜனேற்ற—ஒடுக்க அல்லது ஏற்ற ஒடுக்க மின்னழுத்தங்கள் என்று வழக்கமாக அழைக்கப்படுகின்றன. ஏற்றம் ஒடுக்கம் என்ற வார்த்தைகளின் முதல் எழுத்துக்களிலிருந்து ஏற்ற ஒடுக்க என்ற சொல் தோன்றியுள்ளது.

$2H^+/H_2$ இரட்டையின் ஆக்சிஜனேற்ற வடிவம் அதாவது H^+ அயனிகள் Fe^{+++} அயனிகளைவிட திறன் குறைந்த ஆக்சிஜனேற்றி என்பது தெளிவாகிறது. ஆனால் தனி H_2, Fe^{++} அயனிகளைவிட திறன்மிக்க ஒடுக்கி, Zn^{++}/Zn இரட்டையின் ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம்.*

$E_{Zn^{++}/Zn} = -0{\cdot}76V$ இருப்பதால் Zn^{++} அயனிகள் H^+ அயனிகளைவிட திறன் குறைந்த ஏற்றிகள். ஆனால் சிங்க் உலோகம் ஹைட்ரஜன் வாயுவைவிட திறன்மிகுந்த ஒடுக்கி.

இந்த இரட்டைகளின் மின் அழுத்தங்கள் அவைகளின் கூறுகளாகவுள்ள ஆக்சிஜனேற்றி, ஒடுக்கிகளின் தன்மையை மட்டுமல்லாது அவைகளின் செறிவுகளையும் சார்ந்துள்ளது என்பது நினைவு கூறத்தக்கது. ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்கள் ஆக்சிஜனேற்றி, ஒடுக்கிகளின் செறிவுகளால் அடையும் விளைவுகளை முன்னரே கூறுவது எளிதுதான். சான்றாக Fe^{+++} அயனிகளின் ஆக்சிஜனேற்ற வினைத்திறன் கரைசலில் இந்த அயனிகளின் செறிவு அதிகரிக்கும்போதும், Fe^{++} அயனி செறிவு குறையும்போதும் உயர்கிறது. Fe^{++} அயனிகள் இவ்வினையின் விளைபொருள். இவைகள் பின்னோக்கிய வினையை தூண்டுகின்றன. இந்த இரட்டையின் ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் $\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$ இந்த விகிதம் அதிகரிக்கும்போது உயரவேண்டும். அல்லது பொதுவாக ஆக்சிஜனேற்ற, ஒடுக்க வடிவங்களின் செறிவுகளிடையே உள்ள விகிதம் அதிகரிக்கும்போது ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் உயர்கிறது.

இவ்விகிதத்திற்கும் ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்திற்கும் இடையேயுள்ள பருமனறி தொடர்பை நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டால் (Nernst equation) குறிப்பிடலாம். இது ஆற்றலியலை அடிப்படையாகக் கொண்டது:

---

* மின்னழுத்தம் எதிர்க்குறி பெற்றிருந்தால் இந்த இரட்டையை ஹைட்ரஜன் மின்முனையுடன் இணைக்கும்போது

$$Zn + 2H^+ = H_2 + Zn^{++} \quad (2e:\ Zn \rightarrow 2H^+)$$

இது மின்கலத்தின் எதிர் மின் முனையாகவும் $2H^+/H_2$ நேர்மின் முனையாகவும் உள்ளது. எனவே எதிரே காட்டியுள்ள வினை மின்கலத்தில் நிகழ்கிறது.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ஏற்றி]}{[ஒடுக்கி]} \qquad (2)$$

இங்கு E = ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்த (வோல்ட்)

ஏற்றி = ஆக்சிஜனேற்றமடைந்த வடிவத்தின் செறிவு (சரியாக கூறுவதென்றால் வினைத்திறன்)

ஒடுக்கி = ஒடுக்கமடைந்த வடிவத்தின் செறிவு (வினைதிறன்)

R = வாயுமாறிலி (8.313 ஜூல்கள்)

T = தனி வெப்பநிலை

F = ஃபாரடே எண் (96,500 கூலும்கள்)

n = ஆக்சிஜனேற்ற வடிவம் ஒடுக்க வடிவமாக மாறும் போது ஏற்கப்படும் (அல்லது இழக்கப்படும்) எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை (அல்லது) எதிர்மாறாக

E_0 = இரட்டையின் நியம ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம், அதாவது [ஏற்றி] = [ஒடுக்கி]* உள்ளபோது மின்னழுத்தம்

[ஏற்றி] = [ஒடுக்கி] உள்ளபோது, $\ln \frac{[ஏற்றி]}{[ஒடுக்கி]}$ = பூஜ்யம் அப்போது சமன்பாடு (2)இல் $E = E_0$

மாறிலிகளின் எண் மதிப்புகளை உட்புகுத்தி வழக்கமான மடக்கைக்கு மாறினால் 18° வெப்பநிலையில்

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \log \frac{[ஏற்றி]}{[ஒடுக்கி]} \qquad (3)$$

$E\ Fe^{+++}/Fe^{++}$ இரட்டையின் மின்னழுத்தத்தை பின்வரும் சமன்பாட்டால் கணக்கிடலாம்.

---

* மேற்காணும் எண்மான எடுத்துக்காட்டுகளிலெல்லாம் நியம ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தையே குறிப்பிடுகிறோம்.

$$E_{Fe^{+++}/Fe^{++}} = 0.77 + \frac{0.058}{1} \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

சான்றாக $[Fe^{+++}] = 1$ கி. அயனி/லிட்டர் எனவும் $[Fe^{++}] = 0.0001$ கி. அயனி/லிட்டர் எனவும் இருந்தால்

$$E_{Fe^{+++}/Fe^{++}} = 0.77 + \frac{0.058}{1} \log 10^4 = 1{\cdot}002 \text{ V}$$

ஆக்சிஜனேற்ற வடிவம், ஒடுக்க வடிவமாக மாறும்போது நிகழும் வினையின் சமன்பாடு கொண்டிருக்கும் குணகங்கள் 1-க்கு சமமாயில்லாவிட்டால் கூறுகளின் செறிவுகளை முறையே அந்த அடுக்குக்கு உயர்த்தவேண்டும். சான்றாக $Br_2/2Br^-$-க்கு

$$E = E_0 + \frac{0.058}{2} \log \frac{[Br_2]}{[Br^-]^2}$$

Zn^{++}/Zn போன்றவைகளில் ஒடுக்க வடிவம் ஒரு உலோகம் (திண்ம நிலைமை) இதன் செறிவு மாறாதிருப்பதால் E-இன் சமன் பாட்டிலிருந்து இது விலக்கப்படுகிறது. அப்போது

$$E_{Zn^{++}/Zn} = E_0 + \frac{0.058}{.2} \text{ மடக்கை } [Zn^{++}]$$

E_0 இரட்டையின் மின்னழுத்தத்திற்கு (0.76 V) சமமாயுள்ள போது $Zn^{++} = 1$ கி. அயனி/லிட்டர் – இருக்கும். அப்போதுதான் $[Zn^{++}] = 0$ $E = E_0$

எளிய அயனிகள் (தனிமங்களினுடையவை) ஆக்சிஜன் ஏற்றி, ஒடுக்கிகளாக செயல்படும் ஆக்சிஜனேற்ற-ஒடுக்க வினைகளுக்கு நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டை பயன்படுத்துவது பற்றி இதுவரை பார்த்தோம். இவ்வினைகளில் இந்த அயனிகளின் மின்னேற்றம் மட்டுந்தான் மாறுகிறது. அவைகளின் இயைபு மாறுவதில்லை. சிலவேளைகளில் பல்வேறு அணுக்களை கொண்ட அயனிகளும் ஏற்ற-ஒடுக்க வினைகளில் ஈடுபடுகின்றன. சான்றாக $[Fe(CN)]^{---}$ அயனி $[Fe(CN)_6]^{==}$ அயனியாக ஒடுக்கமடைவதை காணலாம். அப்போது $[Fe(CN)_6]^{---}$ அயனி மற்ற ஏதாவது அயனி அல்லது தனிமத்தை ஏற்றம் செய்கிறது; MnO_4^{--} அயனிகள் MnO_4^- அயனிகளாக ஏற்றமடைகின்றன. இருப்பினும் அத்தகைய அயனிகள் வழக்கமாக ஏற்றம் அல்லது ஒடுக்கத்தின்போது

இயைபில் மிகுந்த மாற்றத்தை அடைகின்றது. சான்றாக அமிலக் கரைசலில் ஏற்ற வினைகளில் MnO_4^- நேர் அயனிகள் Mn^{++} எதிர் அயனிகளாகவும், $Cr_2O_7^{--}$ நேர் அயனிகள் Cr^{+++} எதிர் அயனிகளாகவும், ASO_4^{---} நேர் அயனிகள் ASO_2^- நேர் அயனிகளாகவும் மாற்ற மடைகின்றன. இந்த மாற்றங்களை சமன்பாடுகளால்* குறிப்பிடலாம்.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{++} + 4H_2O$$

$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

$$ASO_4^{---} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons ASO_2^- + 2H_2O$$ முதலியன.

பல்வகை அணுக்களான அயனிகள் ஒடுக்கம் அல்லது ஏற்றம் அடைவதில் ஹைட்ரஜன் அயனிகள் பெரும்பங்கு வகிக்கின்றன என்பதை இந்த எடுத்துக்காட்டுகள் காட்டுகின்றன. இந்த அயனிகளின் ஆக்சிஜன் அணுக்களுடன் H+ அயனிகள் சேர்ந்து நீர் மூலக்கூறுகளை கொடுக்கின்றன. இத்தகைய தறுவாய்களில் இரட்டையின் ஏற்ற-ஒடுக்க செயல் முறையின் வினைவழியும் ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தின் அளவும் H+ அயனியின் (கரைசலிலுள்ள) செறிவைச் சார்ந்துள்ளது என்பது தெளிவாகிறது. சமன்பாட்டின் மடக்கை குறியை வினையின் சமன்பாட்டில் H+-னுடைய குணகம் எவ்வளவு உள்ளதோ அதற்கு சமமான அடுக்கிற்கு உயர்த்தியபின் பின்னத்தின் தொகுதியில் இச்செறிவு சேர்க்கப்படுகிறது. இத்தறுவாயில்

$$E_{MnO_4^-/Mn^{++}} = E_0 + \frac{0.058}{5} \log \frac{[MnO_4]\,[H^+]^8}{[Mn^{++}]}$$

கொடுக்கப்பட்ட இரட்டையின் ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் H+ அயனி செறிவு மாறும்போது மிகுந்த மாற்றமடைகிறது. இதனால் MnO_4^- அயனியின் ஆக்சிஜனேற்ற வினைத்திறன் மாறுகிறது. இதன் வினைத்திறன் H+ அயனி செறிவுடன் அதிகரிக்கிறது.

இந்த இரட்டையில் $[MnO_4^-] = [Mn^{++}]$-ஆகவும் $[H^+] = 1$ கி. அயனி/லிட்டர்-ஆகவும் இருந்தால் இதன் மின்னழுத்தம் நியம மின்னழுத்தத்திற்கு சமமாயிருக்கும். ஏனென்றால் இச்சூழ்நிலையில்தான் $E = E_0$

---

* இத்தகைய சமன்பாடுகளை பெறும் முறை பகுதி 50-இல் ஆராயப்பட்டுள்ளது.

62. ஆக்சிஜனேற்ற-ஒடுக்க வினைகளின் திசை

பல அமைப்புகளுக்கும் நியம ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்கள் நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டால் நிர்ணயிக்கப்பட்டுள்ளன. மிக முக்கியமானவைகள் அட்டவணை 20-இல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. (பிற்சேர்க்கை VIII-இல் அட்டவணை முழுவதும் தரப்பட்டுள்ளது).

அட்டவணை 20-இல் 1, 3 பத்திகளில் (அட்டவணை VIII-லும்) இரட்டைகளின் தனிப்பட்ட கூறுகளுடைய வாய்பாடுகள் தரப்பட்டுள்ளன. இந்த கூறுகள் நியம ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் E_0 உயரும் வகையில் வரிசைப்படுத்தப் பட்டுள்ளன (நான்காவது பத்தி). ஒடுக்கி (முதல் பத்தி) அதையொத்த ஏற்றியாக (மூன்றாவது பத்தி) மாறும்போது அல்லது எதிர்மாறான மாற்றம் நிகழும்போது இழக்கும் அல்லது ஏற்கும் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையை (n) இரண்டாவது பத்தி கொடுக்கிறது.

ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் அதிகரிக்கும்போது ஆக்சிஜனேற்றிகளின் திறன் அதிகரிக்கிறது, ஒடுக்கும் திறன் குறைகிறது. எனவே மூன்றாவது பத்தியின் அடியில் திறன் மிக்க ஏற்றிகளும் முதல் பத்தியின் மேல் பக்கம் திறன் மிகுந்த ஒடுக்கிகளும் உள்ளன.

சான்றாக எல்லாவற்றையும் விட திறன்மிகுந்த ஆக்சிஜனேற்றி தனி F_2 (பிற்சேர்க்கை VIII பார்); இதன் $E_0(+2.85V)$ மிக அதிகமாயுள்ளது. மற்ற திறன் மிகுந்த ஆக்சிஜனேற்றிகள் ஓசோன் $O_3(+1.80\ V)$, சோடியம் பிஸ்மத்தேட் $NaBiO_3$ $(>+1.80\ V)$, அம்மோனியம் பெர்சல்பேட் $(NH_4)_2S_2O8$ $(>+1.80\ V)$, ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு H_2O_2 $(+1.80\ V)$, பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் $KMnO_4$ அமிலக் கரைசலில் $(+1.51\ V)$, தனி Cl_2 $(+1.36\ V)$, உயர்தரமான (noble) உலோகங்களின் அயனிகள் Au^+, Au^{+++}, Ag^+ முதலியன.

திறன்மிக்க ஒடுக்கிகள் கார உலோகங்கள், காரமண் உலோகங்கள், Mg, Al, Zn முதலிய உலோகங்கள் ஆகும். அயனிகளில் S^{--} நேர் அயனி திறன் மிக்க ஒடுக்கி $(E_0 = -0.51V)$ Sn^{++}, SO_3^{--}, I^-, Fe^{++} முதலியன இவ்வகையில் வீரியம் குறைந்தவை. ஃபுளுரைடு அயனிகளுக்கு F^- ஒடுக்கப் பண்புகள் இல்லை. ஏனென்றால் எந்த ஏற்றியும் இதிலிருந்து எலக்ட்ரானை நீக்கக் கூடியதாயில்லை. F^- அயனிகளிலிந்து மின்னாற்பகுப்

பின்போதுதான் எலக்ட்ரான்களை நீக்கமுடியும் என்று நாம் அறிவோம்.

அட்டவணை 20

நியம ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்கள்

குறியீடுகள்: (g)—வாயு; (lig)—திரவம்; (s)—திண்மம்

ஒடுக்க வடிவம் (ஒடுக்கிகள்)	எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை	ஏற்ற வடிவம் (ஏற்றிகள்)	மின்னழுத்தம் E_0, V
Zn (s)	2*e*	Zn^{++}	−0.76
S^{--}	2*e*	S (s)	−0.51
Fe (s)	2*e*	Fe^{++}	−0.44
Sn (s)	2*e*	Sn^{++}	−0.14
Pb (s)	2*e*	Pb^{++}	−0.13
Fe (s)	3*e*	Fe^{+++}	−0.04
H_2 (g)	2*e*	2 H^+	−0.00
Sn^{++}	2*e*	Sn^{++++}	+0.15
$SO_3^{--}+H_2O$	2*e*	$SO_4^{--}+2H^+$	+0.22
Cu (s)	2*e*	Cu^{++}	+0.34
$2I^-$	2*e*	I_2 (s)	+0.54
Fe^{++}	1*e*	Fe^{+++}	+0.77
NO(g)+$2H_2O$	3*e*	$NO_3^-+4H^+$	+0.95
NO(g)+$2H_2O$	1*e*	HNO_2+H^+	+0.98
2 Br^-	2*e*	Br_2 (liq)	+1.07
2 Cl^-	2*e*	Cl_2 (g)	+1.36
$Mn^{++}+4H_2O$	5*e*	MnO_4+8H^+	+1.51
2 F^-	2*e*	F_2	+2.85

பல்வேறு ஆக்சிஜனேற்ற ஒடுக்கிகளின் திறன்களை ஒப்பிட்டு அவைகளிடையே நிகழும் வினைகளின் திசையை நிர்ணயிக்கலாம். சான்றாக பின்வரும் வினையின் திசையை நிர்ணயிக்க விரும்புவதாகக் கொள்வோம்.

$$2\,Fe^{+++}+Sn^{++}=Sn^{++++}+2\,Fe^{++}$$

அதாவது Sn^{++} அயனிகள் Fe^{+++} அயனிகளால் Sn^{++++} அயனிகளாக ஏற்றம் அடைகின்றனவா அல்லது எதிர்மாறானதா என்று அறியவேண்டும்.

Fe^{+++}/Fe^{++} ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் (+0.77 V) Sn^{++++}/Sn^{++}-னுடையதைவிட (+0.15 V) அதிகமாயுள்ளது. எனவே இந்த இரட்டைகளை இணைத்து மின்கலத்தை உருவாக்கினால் Sn^{++++}/Sn^{++} இரட்டை எதிர்மின் முனையாயுள்ளது, Fe^{+++}/Fe^{++} நேர்மின் முனையாயுள்ளது. அதாவது பின்வரும் செயல்முறைகள் மின்கலத்தில் நிகழ்கின்றன.

$$Sn^{++}-2e = Sn^{++++}$$

$$2\ Fe^{+++}+2e=2\ Fe^{++}$$

அதாவது வினை $Sn^{++}+2\ Fe^{+++}\rightarrow Sn^{++++}+2\ Fe^{++}$

இந்த பொருள்களை மின் கலத்திலல்லாமல் மற்றொரு கலத்தில் நேரடியாகக் கலந்தால் இதே வினை நடைபெறுகிறது.

எந்த ஆக்சிஜனேற்ற—ஒடுக்க வினையிலும் முதலில் எடுத்துக் கொண்ட ஒடுக்கி, ஏற்றிகளிலிருந்து புதிய ஏற்றியும் ஒடுக்கியும் தோன்றுகின்றன என்பதை எளிதில் அறியலாம்.

$$\text{ஏற்றி}_1+\text{ஒடுக்கி}_2 = \text{ஒடுக்கி}_1+\text{ஏற்றி}_2$$

சான்றாக மேற்கண்டதில் Sn^{++++}/Sn^{++}, Fe^{+++}/Fe^{++}ஆகியவற்றின் நியம ஆக்சிஜனேற்ற—ஒடுக்க மின்னழுத்தங்களின்படி முதலில் எடுத்துக்கொண்ட வினைப்பொருள்களின் அயனிகளை (Fe^{+++}, Sn^{++}) விட அவைகளிலிருந்து தோன்றிய ஏற்றியும் (Sn^{++++}) ஒடுக்கியும் (Fe^{++}) திறன் குறைந்தவைகளாயுள்ளன. எல்லா ஆக்சிஜனேற்ற ஒடுக்க வினைகளுக்கும் இது பொருந்தும். எனவே பின்வரும் விதியை உருவாக்கலாம்: ஆக்சிஜனேற்ற-ஒடுக்க வினைகளின் போது திறன் மிகுந்தவைகளிலிருந்து திறன் குறைந்த ஏற்றியும், ஒடுக்கியும் எப்போதும் உண்டாகின்றன, இதற்கு எதிர்மாறானது நிகழ்வதில்லை.

இத்தகைய வினைகளின் திசையை நிர்ணயிக்க இவ்விதி பயன்படுகிறது. அதாவது ஒரு ஏற்றி அதைவிட குறைவான ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தமுடைய அட்டவணையில் அதற்கு மேலுள்ள எல்லா ஒடுக்கிகளையும் ஏற்றம் செய்கிறது. மறுதலையாக எந்த ஒடுக்கியும் அதைவிட அதிகமான ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தமுடைய அட்டவணையில் அதற்கு கீழுள்ள எல்லா ஏற்றிகளையும் ஒடுக்கம் செய்யும்.

புரோட்டான் மாற்ற வினைகளுக்கும் (பகுதி 31-ஐ பார்) ஏற்ற-ஒடுக்க வினைகளுக்கும் இடையேயுள்ள சந்தேகத்திற்கிட மற்ற ஒப்புவமையை கவனி. நாம் பின்வருவனவற்றை அறியலாம்:

(அ) ஏற்ற-ஒடுக்க வினைகளில் எலக்ட்ரான்கள் இடப் பெயர்ச்சி அடைகின்றன, புரோட்டான் மாற்ற வினைகளில் புரோட்டான்கள் இடப்பெயர்ச்சி அடைகின்றன.

(ஆ) எந்த ஏற்ற-ஒடுக்க வினையிலும் புதிதாய் தோன்றியுள்ள ஒடுக்கியும் ஏற்றியும் முதலில் எடுத்துக்கொண்ட ஏற்றி ஒடுக்கிகளை விட திறன் குறைந்தவைகளாயுள்ளன. அதேபோல் புரோட்டான் மாற்ற வினையில் முதலில் எடுத்துக்கொள்ளும் அமிலம், காரங்களி லிருந்து புதிய காரமும் அமிலமும் தோன்றுகின்றன.

$$\text{ஏற்றி}_1 + \text{ஒடுக்கி}_2 = \text{ஏற்றி}_2 + \text{ஒடுக்கி}_1$$

$$\text{அமிலம்}_1 + \text{காரம்}_2 = \text{அமிலம்}_2 + \text{காரம்}_1$$

(இ) எலக்ட்ரான்களை இழக்கும் நாட்டம் அதிகரித்தால் ஒடுக்கியின் திறன் உயர்கிறது. எலக்ட்ரான்களை கவரும் நாட்டம் அதிகரித்தால் ஏற்றியின் திறன் உயர்கிறது. இதேபோல் புரோட்டான் மாற்ற கொள்கைப்படி புரோட்டான்களை இழக்கும் நாட்டம் அதிகரித்தால் அமிலத்தின் திறனும் அதிகரிக் கிறது, காரத்தின் திறன் புரோட்டான்களைக் கவரும் நாட்டத் துடன் அதிகரிக்கிறது.

(ஈ) திறன்மிக்க ஏற்றி எலக்ட்ரான்களை கவர்ந்து திறனற்ற ஒடுக்கியாக மாறுகிறது மேலும் எதிர்மாறாக. இதேபோல் திறன் மிக்க காரம் புரோட்டான்களை கவர்ந்து திறனற்ற அமிலமாகவும், வீரிய மற்ற அமிலம் புரோட்டான்களை இழந்து வீரியமுள்ள காரமாகவும் மாறுகிறது.

இவ்விதியை பயன்படுத்துவதற்கான சில எடுத்துக்காட்டுகளை ஆராயலாம்: 1. சிங்க் உலோகம் ($E_0 = -0.76$ V) Pb-ஐ விட ($E_0 = -0.13$) அல்லது Cu-ஐ விட ($E_0 = +0{\cdot}34$ V) திறன்மிக்க ஒடுக்கி என்பதை அட்டவணை 20 காட்டுகிறது. ஆகையால் லெட் அல்லது காப்பர் உப்புகளுடைய கரைசல்களுடன் சிங்க் உலோகத்தை சேர்த்தால் பின்வரும் வினைகள் நடைபெறுகின்றன.

$$Pb^{++} + Zn = \downarrow Pb + Zn^{++}$$

$$Cu^{++} + Zn = \downarrow Cu + Zn^{++}$$

வீரியமிக்க ஒடுக்கி (Zn) வினைப்பட்டு வீரியமற்ற ஒடுக்கிகள் (Pb அல்லது Cu) இவ்வினையில் தோன்றுகின்றன. மறுதலையாக Pb அல்லது Cu, Zn^{++} அயனிகளை ஒடுக்கி Zn-ஆக மாற்ற முடியாது, ஏனென்றால் இது மேற்கண்ட விதிக்கு மாறுபட்டது.

எல்லா உலோகங்களையும் அவைகளின் இரட்டைகளின் ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்கள் உயரும் வகையில் வரிசைப்படுத்தினால், உலோகங்களின் மின்னழுத்த வரிசை கிடைக்கிறது. இதை கனிம வேதியியலில் படித்திருப்போம்.

Li, K, Ba, Ca, Na, Sr, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Sb, Bi, Hg, Ag, Pt, Au.

இவ்வரிசையில் இடது கோடியிலுள்ள உலோகங்கள் திறன் மிக்க ஒடுக்கிகளாகவும், மிகுந்த வேதி வினைத்திறன் உடையதாகவும் உள்ளன. எந்த உலோகமும் வரிசையில் அதன் இடது பக்கமுள்ள உலோகத்தின் உப்புகளின் கரைசல்களிலிருந்து அந்த உலோகத்தை வெளியேற்ற முடியாது என்பது பொதுவிதி. மறுதலையாக பல உலோகங்கள் அவைகளின் வலது பக்கமுள்ள உலோகங்களை வெளியேற்றுகின்றன. குறிப்பாக ஹைட்ரஜனுக்கு இடதுபுறமுள்ள எல்லா உலோகங்களும் அமிலக் கரைசல்களிலிருந்து ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுகின்றன. எனவே அமிலங்களில் கரைகின்றன. மாறாக ஹைட்ரஜனுக்கு வலது பக்கமுள்ள உலோகங்கள் நீர்த்த அமிலங்களில் (NO_3^- அயனிகளின் ஆக்சிஜனேற்ற வினையால் பெரும்பாலான உலோகங்களை கரைக்கும் நைட்ரிக் அமிலத்துடன்) கரைகின்றன.

2. அடுத்த எடுத்துக்காட்டாக பல்வேறு ஏற்றிகள் I^-, Br^-, Cl^- அயனிகளுடன் வினைபடுவதை ஆராயலாம். Br^- அயனிகள் தனி Cl-ஆல் Br_2-ஆக ஏற்றமடைகின்றன. ஆனால், Fe^{+++}-ஆல் ஏற்றமடைவதில்லை என்று மேலே பார்த்தோம். ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களின் அட்டவணையில் Cl_2, Br_2, Fe^{+++} ஆகியவற்றின் இடத்தை நோக்கினால் இதை நாம் எளிதில் புரிந்துகொள்ளலாம். Cl_2-ஐவிட Br_2 திறன் குறைந்த ஏற்றியாகவும் ஆனால் Fe^{+++}-ஐ விட திறன் மிகுந்த ஏற்றியாகவும் உள்ளது. எனவே

$Cl_2 + 2Br^- = 2Cl^- + Br_2$ இவ்வினை மேற்காணும் விதிக்கு ஒத்துச் செல்கிறது. ஆனால்

$$2Fe^{+++} + 2Br^{-} = 2Br_2 + 2Fe^{++}$$

இவ்வினை அவ்விதியுடன் ஒத்தில்லை, ஏனென்றால் வீரியமிக்க ஏற்றியும் (Br_2) ஒடுக்கியும் (Fe^{++}) வீரியமற்றவைகளிலிருந்து (Fe^{+++}, Br^{-}) தோன்றுகின்றன. மறுதலையாக பின்னோக்கியவினை $2Fe + Br_2 = 2Fe^{+++} + 2Br^{-}$ எளிதில் நிகழக்கூடியது. இவ்வினை உண்மையிலேயே நிகழ்கிறது.

இதேபோல் நைட்ரஸ் அமிலம் (இதன் ஏற்ற மின்னழுத்தம் I_2-னுடையதைவிட அதிகமாகவும், Br_2-னுடையவைவிட குறைவாகவும் உள்ளது) I^{-}-ஐ ஏற்றம் செய்யும், ஆனால் Br^{-} அயனிகளை ஏற்றம் செய்யாது என்பதை நியம ஏற்ற மின்னழுத்தங்களின் அட்டவணையிலிருந்து கண்டறிய முடிகிறது.

நைட்ரஸ் அமிலத்திற்கு மாறாக பெர்மாங்கனேட் அயனிகள் அமிலக்கரைசலில் ($E_0 = +1.51$ V) I^{-} அயனிகளை மட்டுமல்லாது Br^{-}, Cl^{-} அயனிகளையும் ஏற்றம் செய்கின்றன. I^{-}-ஐ தனி Br_2 ஏற்றம் செய்யும். ஆனால் Cl^{-}-ஐ தனி Br_2 ஏற்றம் செய்யாது. மாறாக I^{-}, Br^{-} அயனிகள் இரண்டையும் தனி Cl_2 ஏற்றம் செய்யும்.

3. பகுப்பாய்வில் அறியவேண்டிய கரைசலில் சேர்க்கின்ற ஏற்றியுடன் (சான்றாக Cl_2 கரைசல்) வினைப்படத்தக்க ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட ஒடுக்கிகள் (சான்றாக Br^{-}, I^{-} அயனிகள்) இருக்கக் காண்பது வழக்கமாயுள்ளது. எந்த வரிசையில் ஒடுக்கிகள் ஏற்றமடைகின்றன என்ற கேள்வி இப்போது எழுகிறது.

அட்டவணையைப் பார்த்தால் I^{-} அயனிகள் ஏற்றமடைந்த பின்னரே Br^{-} அயனிகள் ஏற்றமடையத் தொடங்குகின்றன என்பதை எளிதில் அறியலாம். உண்மையில் Br^{-} அயனிகள் முதலில் ஏற்றமடைந்தால் கரைசலில் தனி Br_2 தோன்றும். அட்டவணையில் இதன் இடத்தை ஆராய்ந்தால் தனி புரோமின் உடனே I^{-} அயனிகளை ஏற்றம் செய்து தான் Br^{-} அயனிகளாக மீண்டும் ஒடுக்கமடைய வேண்டும் என்று தெரிகிறது. இதே முறையில் Br^{-}, I^{-} அயனிகளுடன் வீரியமிக்க ஒடுக்கிகளும் (S^{--}, SO_3^{--} அல்லது $S_2O_3^{--}$ அயனிகள் போன்ற) கரைசலில் இருந்தால் இந்த வீரியமிக்க ஒடுக்கிகளெல்லாம் கிட்டத்தட்ட முழுமையாக ஏற்றமடைந்த பின்னரே I^{-} அயனிகளெல்லாம் ஏற்றமடையத் தொடங்கும். இதை I^{-}, Br^{-} அயனிகளை கண்டறியும்போது கவனத்தில் கொள்ள வேண்டும்.

எந்த ஏற்றியும் முதலில் திறன்மிகுந்த ஒடுக்கியைத் தாக்கு கிறது என்பதை மேற்கண்டவைகளிலிருந்து முடிவு செய்யலாம். அதேபோல் எந்த ஒடுக்கியும் முதலில் திறன்மிக்க ஏற்றியைத் தாக்குகிறது.

கொடுக்கப்பட்ட சூழ்நிலையில் நிகழத்தக்க எல்லா ஏற்ற—ஒடுக்க வினைகளில் முதலில் நடைபெறும் வினையின் பொருள்களின் ஏற்ற மின் அழுத்தங்களிடையே உயர்ந்தபட்ச வேறுபாடு இருக்கும்.

எனவே, சான்றாக $SnCl_4$ கரைசலுக்கு உலோக Fe-ஐ சேர்த்தால் பின்வரும் வினை நடைபெறுகிறது:

$$SnCl_4+Fe=SnCl_2+FeCl_2$$

Sn^{++++} அயனி உலோக டின்னாக ஒடுங்குவதில்லை. ஏனென்றால் இந்த வினையின் மின்னழுத்த வேறுபாடு (0.43V) Sn^{++} அயனிகளாக ஒடுங்கும் வினையினுடையதைவிட (0.59V) குறைவாயுள்ளது.

4. முடிவாக நாம் உலோக இரும்பை நீர்த்த HNO_3 கரைக்கும் வினைக்கான சமன்பாட்டை கண்டறிய விரும்புவதாகக் கொள்வோம். அட்டவணை 20-ஐக் கொண்டு இக் கேள்விக்கு எப்படி விடையளிப்பாய்?

இரண்டு ஏற்றிகள் உள்ளதாகக் கொள்வோம்: H^+, NO_3^- அயனிகள் அவைகள். பிந்தியது அட்டவணையில் H^+-க்கு மிகவும் கீழே உள்ளது. இதன் ஏற்றம் செய்யும் திறன் மிக அதிகம். எனவே, மேற்கண்ட விதிக்கு ஒப்ப சமன்பாட்டில் NO_3^-அயனியை எழுத வேண்டும், H^+ அயனி அல்ல.

மேலும் $Fe(NO_3)_2$ அல்லது $Fe(NO_3)_3$-ல் எது தோன்றுகிறது என்பதை முடிவு செய்யவேண்டும். $Fe(NO_3)_2$ தோன்றுவது அதிகமான மின்னழுத்த வேறுபாட்டைக் கொண்டிருந்தாலும் (1·39V) மிகையான HNO_3-ன் முன்னிலையில் $Fe(NO_3)_3$-தான் தோன்றும். $Fe(NO_3)_3$ தோன்றுவதன் மின்னழுத்த வேறுபாடு (0·99V) குறைவானது என்பது கவனிக்கத்தக்கது. முதலில் தோன்றிய Fe^{++} அயனிகள் மிகையான நைட்ரிக் அமிலத்தால் தொடர்ந்தாற்போல் Fe^{+++} அயனிகளாக ஏற்றமடைகின்றன.

$$Fe+4HNO_3=Fe(NO_3)_3+NO\uparrow+2H_2O$$

63. செறிவு, வினையின் ஊடகம் ஏற்படுத்தும் விளைவுகள்

ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களின் அட்டவணையைக் கொண்டு ஏற்ற-ஒடுக்கிகளின் திசைகளை நிர்ணயிக்கவும், மிகவும் ஏற்ற ஏற்றி அல்லது ஒடுக்கியை தேர்ந்தெடுக்கவும், வேதியியலில் முக்கியத்துவம் பெற்ற மற்ற பல பிரச்சினைகளைத் தீர்க்க இயல்கிறது என்பதை முந்திய தொகுதியில் ஆராய்ந்த எடுத்துக்காட்டுகளிலிருந்து தெரிந்து கொள்கிறோம்.

அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ள மின்னழுத்த மதிப்புகள் குறிப்பிட்ட செறிவுடன் தொடர்புள்ளவை. செறிவு மாறும் போது இம் மதிப்புகள் மாறும் என்பதை மறந்துவிடக்கூடாது. இதன் விளைவாக வினையின் திசை முழுமையாக திருப்பப் படுகிறது.

பின்வரும் எடுத்துக்காட்டை ஆராயலாம். Sn^{++}/Sn ($E_0 = -0{\cdot}14V$) Pb^{++}/Pb ($E_0 = -0{\cdot}13V$) ஆகியவற்றின் E_0 மதிப்புகள் டின் உலோகம் Pb^{++} அயனிகளை ஒடுக்கம் செய்யத்தக்கது என்பதைக் காட்டுகின்றன.

$$Pb^{++} + Sn \longrightarrow Pb + Sn^{++}$$

Pb^{++} அயனி செறிவை 0·1 கி. அயனி/லிட்டருக்குக் குறைத்தால் Pb^{++}/Pb-ன் ஏற்ற மின்னழுத்தம் $-0{\cdot}16V$-க்கு குறைகிறது என்பதை நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டால் கணக்கிடலாம். இது Sn^{++}/Sn ($-0{\cdot}14V$)-ன் மதிப்பைவிட குறைவாயுள்ளது. எனவே, குறிப்பிடப்பட்ட செறிவில் அதாவது Sn^{++} 1 கி. அயனி/லிட்டர், Pb^{++} 0·1 கி. அயனி/லிட்டர் இவ்வினை திருப்பப்படுகிறது.

$$Pb + Sn^{++} \longrightarrow Sn + Pb^{++}$$

இவ் வினையின் திசையை நேர் மாறாகத் திருப்ப ஒரு அயனியின் செறிவை சிறிதளவு மாற்றினால் போதுமானதாயுள்ளது. ஏனென்றால் இந்த இரண்டு இரட்டைகளின் நியம ஏற்ற மின்னழுத்தங்களிடையே உள்ள வேறுபாடு (0·01V) மிகக் குறைவாயுள்ளது.

$$2Ag^+ + H_2 = 2H^+ + 2Ag$$

இவ் வினைக்கு வேறுபாடு 0·80V உள்ளது. இவ் வினையை நேர் மாறாக திருப்ப Ag^+ அயனிகளின் செறிவை மிக அதிகமாக மாற்ற

வேண்டியுள்ளது. செறிவை அப்படி குறைக்க கரையாத உப்பு அல்லது குறைவான பிரிகை வீதம் உள்ள சில்வர் அணைவு வினை யினால் உண்டாக வேண்டும். சான்றாக 1M ஹைட்ரோ அயடிக் அமிலம் சில்வர் உலோகத்துடன் வினைப்படுவதாகக் கொள்வோம். AgI-ன் கரைதிறன் பெருக்கம் 1×10^{-16}-ம் கரைசலில் I^- அயனி செறிவு 1 கி. அயனி/லிட்டர்-ம் இருப்பதால் Ag^+ அயனி செறிவு 1×10^{-16} கி. அயனி/லிட்டர்-க்கு மேம்பட முடியாது. இந்த Ag^+ செறிவில் Ag^+/Ag இரட்டையின் ஏற்ற மின்னழுத்தம்,

$$E_{Ag^+/Ag}=0{\cdot}80+0{\cdot}058\log 10^{-16}=-0{\cdot}13V$$

கூறப்பட்ட சூழ்நிலையில் மேற்காணும் வினை வலதுபுறமிருந்து இடதுபுறம் நோக்கி நிகழவேண்டும் என்பதை ஏற்ற மின்னழுத் தத்தின் எதிர்க்குறி காட்டுகிறது. எனவே, மின்னழுத்த வரிசை யில் சில்வர் ஹைட்ரஜனுக்கு வலதுபக்கம் இருந்தபோதிலும், மற்ற அமிலங்களிலிருந்து ஹைட்ரஜனை வெளியேற்ற முடியாமற் போனாலும் இது ஹைட்ரோ அயடிக் அமிலக் கரைசல்களிலிருந்து (மேலும் ஹைட்ரஜன் சல்பைடிலிருந்து) ஹைட்ரஜனை வெளி யேற்றுகிறது. ஏற்ற-ஒடுக்க செயல்முறைகளின் திசை வீழ்படி வடைதலால் (அல்லது அணைவு தோன்றுதல்) எவ்வாறு மாற்ற மடைகிறது என்பதற்கான இதையொத்த எடுத்துக்காட்டுகள் மேலும் பல உள்ளன.

ஏற்ற-ஒடுக்க வினையில் H^+ அயனிகள் ஈடுபட்டால் அவை களின் செறிவு ஏற்ற-ஒடுக்க மின்னழுத்தத்தைப் பெரிதும் மாற்று கிறது என்பது மேலே குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது. எனவே, ஹைட் ரஜன் அயனி செறிவை மாற்றியும் வினையின் திசையை எதிர் மாறாக்க இயலும். சான்றாக AsO_3^{---}/AsO_4^{---} (+0·57V), $I_2/2I^-$ (+0·54V) ஆகியவற்றின் ஏற்ற மின்னழுத்தங்களின்படி AsO_4^{---} அயனிகள் I^- அயனிகளை I_2 ஆக ஏற்றம் செய்கின்றன.

$$AsO_4^{---}+2\,I^-+2\,H^+=AsO_3^{---}+I_2+H_2O$$

AsO_3^{---}, AsO_4^{---} அயனிகளின் செறிவு சமமாயிருந்தால் $[H^+]=1$ இருந்தால் இவ்வினை நிகழ்கிறது.

$pH\approx8$ உள்ள மிகையான $NaHCO_3$ முன்னிலையில் இவ் வினையை நிகழ்த்தினால் இதன் விளைவாக 1×10^{-8} கி. அயனி/ லிட்டர்-க்கு H^+ அயனி செறிவு குறைவது $I_2/2I^-$-ன் ஏற்ற மின்னழுத்தத்தில் மாற்றம் ஏதும் ஏற்படுத்துவதில்லை. மாறாக

AsO_4^{---}/AsO_3^{---} இரட்டையில் ஏற்ற வடிவம் ஒடுக்க வடிவமாக மாறுவதில் H^+ அயனிகள் பின்வரும் சமன்பாட்டின்படி ஈடுபடுகின்றன.

$$AsO_4^{---} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons AsO_3^{---} + H_2O$$

எனவே,

ஏற்ற மின்னழுத்தம் $E_{AsO_4^{---}/AsO_3^{---}}$

$$= 0{\cdot}57 + \frac{0{\cdot}058}{2} \log \frac{[AsO_4^{---}] \cdot [H^+]^2}{[AsO_3^{---}]}$$

$$= 0{\cdot}57 + \frac{0{\cdot}058}{2} \log [10^{-8}]^2$$

$= 0{\cdot}11$ V-க்கு குறைகிறது.*

$0{\cdot}11 < 0{\cdot}54$ இருப்பதால் இச் சூழ்நிலையில் இவ்வினை எதிர் மாறாக திருப்பப்படுகிறது. அதை பின்வரும் சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்;

$$AsO_3^{---} + I_2 + H_2O = AsO_4^{---} + 2H^+ + 2I^-$$

ஒரு வினையில் H^+ அயனிகள் பயன்பட்டால் அதை அமிலக் கரைசலில் நிகழ்த்த வேண்டும் என்பதை இந்த எடுத்துக்காட்டு காட்டுகிறது. மறுதலையாக H^+ அயனிகள் ஒரு வினையில் தோன்றினால் அவைகளை நீக்க காரம் அல்லது $NaHCO_3$ போன்ற பொருளை சேர்க்க வேண்டும். H^+, OH^- அயனிச் செறிவுகள் பின்வருமாறு தொடர்பு படுத்தப்பட்டுள்ளன:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}$$

செலவாகும் OH^- அயனிகளின் செறிவு தோன்றும் H^+ அயனிகளின் செறிவுக்கு சமானமாயிருக்கும். தோன்றும் OH^- அயனிகள் செலவாகும் H^+ அயனிகளுக்கு சமானமாயிருக்கும்.

H^+ அல்லது OH^- அயனிகள் வினையில் ஈடுபடவில்லையென்றால் அவைகளின் செறிவுகளில் ஏற்படும் மாற்றம் வினையின் செல்வழியை மாற்றாது (வினையில் ஈடுபடும் எதிர் அயனிகள் ஹைட்

---

* AsO_4^{---}, AsO_3^{---} செறிவுகள் சமமாயுள்ளன என்று கருதப்படுகிறது.

ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவடைவது போன்ற பக்கவினைகள் நிகழ வில்லையென்றால்).

இந்த முடிவுகளையெல்லாம் நிறைதாக்க விதியாலும் பெறலாம்.

ஆக்சி அமிலங்களின் நேர் அயனிகளுடைய ஏற்ற வினைகளின் போது, அவைகளிலுள்ள ஆக்சிஜன் ஹைட்ரஜன் அயனிகளுடன் சேர்ந்து, நீர் மூலக்கூறுகளை கொடுப்பதால் H+ அயனிகள் வழக்கமாக நீக்கப்படுகின்றன என்று (பக்கம் 458-ல்) குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது. எனவே இவ் வினைகளில் கரைசலின் அமிலத்தன்மை முக்கியமான பங்கு வகிக்கிறது. இது பின்வரும் சோதனைகளால் விளக்கப்படுகின்றன:

1. ஒரு சோதனைக் குழாயில் KI, KNO_2 கரைசல்களைச் சேர். NO_2^- அயனியின் நியம ஏற்ற மின்னழுத்தம் (0·98 V) I_2-னுடையதைவிட (0·54 V) அதிகமாயிருந்தபோதிலும் I^- அயனிகள் I_2ஆக ஏற்றமடைகின்றன. இருப்பினும், சிறிதளவு H_2SO_4 அல்லது HCl-ஐ கரைசலுக்கு சேர்த்தவுடனே வீரியமிக்க வினை தொடங்குகிறது, NO வெளிப்படுகிறது, அயோடின் பழுப்பு நிற வீழ்படிவாகத் தோன்றுகிறது:

$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ = \downarrow I_2 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

இதேபோன்று கார அல்லது நடுநிலையான கரைசல்களில் (அதாவது H+ அயனி செறிவு 1×10^{-7} உள்ளபோது) I^-அயனிகள் ஆக்சிஜனைக் கொண்ட CrO_4^{--}, IO_3^-, BrO_3^-, ClO_3^-, AsO_4^{---} முதலிய பெரும்பாலான ஏற்றம் செய்யும் நேர் அயனிகளுடன் வினைப்படுவதில்லை. கரைசல்களை அமிலமாக்கினால் I^- அயனிகள் I_2-ஆக ஏற்றமடைகின்றன.

2. K_2CrO_4 , Na_2S கரைசல்களை சேர். எந்த வினையும் நடைபெறவில்லை. இக் கலவையை அமிலப்படுத்தினால் பின்வரும் வினை நிகழ்கிறது:

$$3S^{--} + 2CrO_4^{--} + 16H^+ = \downarrow 3S + 2Cr^{+++} + 8H_2O$$

இதே முறையில் மற்ற ஒடுக்கும் நேர் அயனிகள் Cl^-, Br^-, I^-, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, CNS^-, $C_2O_4^{--}$, AsO_3^{---} முதலியன CrO_4^{--}, நேர் அயனிகளால் அமிலக் கரைசலில்தான் ஏற்றமடைகின்றன.

CrO_4^{--}, NO_2^{--} அயனிகள் மற்றும் பல ஏற்றிகளுக்கு மாறாக MnO_4^- அயனி காரக் கரைசலிலும் (அல்லது நடுநிலை) அமிலக்

கரைசலிலும் ஏற்றியாக செயல்படக் கூடியது. ஆனால் இந்த இரண்டு தறுவாய்களிலும் ஒடுக்க வினைபொருள்கள் வேறுபட்டுள்ளன. அமிலக் கரைசலில் ஏற்ற-ஒடுக்க வினையின்போது MnO_4^- அயனி ஐந்து எலக்ட்ரான்களை கவர்ந்துகொண்டு Mn^{++} எதிர் அயனிகளாக ஒடுக்கமடைகின்றன. காரக் கரைசலில் (அல்லது நடுநிலை) மூன்று எலக்ட்ரான்களை மட்டும் கவர்ந்து MnO_2-ஆக ஒடுக்கமடைகிறது; அல்லது இதன் நீரேற்றமடைந்த வடிவத்தில் $MnO(OH)_2$ பழுப்பு நிற வீழ்படிவு கிடைக்கிறது. எனவே, அமிலக் கரைசலிலும் காரக் கரைசலிலும் பெர்மாங்கனேட்டின் ஆக்சிஜனேற்ற வினைத்திறன்களில் பெருத்த வேறுபாடு காணப்படுகிறது. இதை MnO_4^-/Mn^{++} ($E_0 = 1{\cdot}51V$) MnO_4^-/MnO_2 ($E_0 = 0{\cdot}54$ V) ஆகியவற்றின் நியம ஏற்ற மின்னழுத்தங்களை ஒப்பிட்டு தெளிவாகப் புரிந்து கொள்ளலாம்.

MnO_2 ஒடுக்கமடைந்து Mn^{++}-ஆக மாறுவதற்கான சமன்பாட்டை ஆராய்ந்தால் MnO_4^- அமில, காரக் கரைசல்களில் ஒடுக்கமடைவதிலுள்ள வேறுபாடுகள் நன்கு விளங்குகின்றன:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{++} + 2H_2O$$

அமிலக் கரைசலில் மாங்கனீசின் மிகக் குறைந்த ஆக்சிஜனேற்ற நிலையான Mn^{++} அயனிகள் நிலைத்தன்மை பெற்றவை என்பதை இந்த சமன்பாடு காட்டுகிறது. H^+ அயனி செறிவு ஏற்படுத்தும் விளைவின் காரணமாக MnO_2 வினையில் முதலில் தோன்றினால் மேலும் ஒடுக்கமடைந்து Mn^{++} நேர் அயனிகளைக் கொடுக்கின்றன. மறுதலையாக கார அல்லது நடுநிலைக் கரைசலில் $MnO(OH)_2$ தோன்றும் பக்கம் சமநிலை நகர்த்தப்படுகிறது. எனவே, இந்த சூழ்நிலையில் ஏற்றத்தின் முடிவில் கிடைக்கும் விளை பொருள் இந்த கடைசி சேர்மம் என்றால் ஆச்சரியப்படுவதிற்கில்லை.

64. ஆக்சிஜனேற்ற-ஒடுக்க வினைகளின் சமநிலை மாறிலிகள்

ஆக்சிஜனேற்ற-ஒடுக்க வினைகள் இரண்டில் ஏதாவது ஒரு திசையில் நடைபெறலாம் என்ற கருத்து அதன் மீளும் தன்மையை தெளிவாகக் காட்டுகிறது. மீளும் வினைகள் வேதிச் சமநிலையை அடைகின்றன என்பதை நாம் அறிவோம். இரண்டு ஏற்ற-ஒடுக்க இரட்டைகளின் நியம ஏற்ற மின்னழுத்தங்கள் தெரிந்தால் இச்சமநிலையின் மாறிலியை எளிதில் கணக்கிடலாம். பின்வரும் வினையை ஆராயலாம்:

$$Sn^{++} + 2Fe^{+++} \rightleftharpoons Sn^{++++} + 2Fe^{++}$$

முதலில் Sn^{++++}/Sn^{++} , Fe^{+++}/Fe^{++} ஆகியவற்றின் ஏற்ற மின்னழுத்தங்களுக்கான சமன்பாடுகளை எழுதலாம்:

$$E_{Sn^{++++}/Sn^{++}} = 0{\cdot}15 + \frac{0{\cdot}058}{2} \log \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} \qquad (1)$$

$$E_{Fe^{+++}/Fe^{++}} = 0{\cdot}77 + 0{\cdot}058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} \qquad (2)$$

வினையினால் Sn^{++++}, Fe^{++} அயனிச் செறிவுகள் அதிகரிக்கும் போது Fe^{+++}, Sn^{++} அயனிச் செறிவுகள் குறைகின்றன என்பதை சமன்பாடுகள் காட்டுகின்றன. முந்திய இரட்டையின் மின்னழுத்தம் முதலில் குறைவாகவும் பிறகு சீராக அதிகரிக்கவும் செய்கிறது. ஆனால், இரண்டாவது இரட்டையின் மின்னழுத்தம் குறைகிறது. முடிவில் இரண்டின் மின்னழுத்தங்களும் சமமாகி விடுகின்றன.

இருப்பினும், மின்னழுத்தங்களிடையே வேறுபாடு இருந்தால் தான் எலக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி நடைபெறும். வேறுபாடு மறைந்தால் எலக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சியும் நின்றுவிடும். எனவே,

$E_{Sn^{++++}/Sn^{++}} = E_{Fe^{+++}/Fe^{++}}$ ஆகும்போது சமநிலை ஏற்படுகிறது. $E_{Sn^{++++}/Sn^{++}}$, $E_{Fe^{+++}/Fe^{++}}$ ஆகியவற்றின் மதிப்புகளை சமன்பாடுகள் (1), (2)-லிருந்து இச்சமன்பாட்டிற்கு புகுத்தினால்

$$0{\cdot}15 + \frac{0{\cdot}058}{2} \log \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} = 0{\cdot}77 + 0{\cdot}058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

எனவே,

$$\frac{0{\cdot}058}{2} \log \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} - 0{\cdot}058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = 0{\cdot}77 - 0{\cdot}15 \qquad (3)$$

இச் சமன்பாட்டின் இடது பக்கமுள்ளதில் இரண்டாவது தொகையை பின்வருமாறு மாற்றி எழுதலாம்:

$$0{\cdot}058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{0{\cdot}058}{2} 2 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{0{\cdot}058}{2} \log \frac{[Fe^{+++}]^2}{[Fe^{++}]^2}$$

சமன்பாடு (3)-லுள்ள $\frac{0{\cdot}058}{2}$ என்ற குணகத்தை அடைப்புக் குறிகளுக்கு வெளியே எடுத்துவிடலாம்:

$$\frac{0{\cdot}058}{2}\left(\log \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} - \log \frac{[Fe^{+++}]^2}{[Fe^{++}]^2}\right) = 0{\cdot}77 - 0{\cdot}15$$

எனவே,

$$\log \frac{[Sn^{++++}] \cdot [Fe^{++}]^2}{[Sn^{++}] \cdot [Fe^{+++}]^2} = \frac{(0{\cdot}77 - 0{\cdot}15) \cdot 2}{0{\cdot}058}$$

மடக்கைக் குறிக்குப் பின் உள்ள தொகை வினையின் சமநிலை மாறிலிக்கு சமமாயிருப்பதால் பின்வருமாறு எழுதலாம்:

$$\log K = \frac{(0{\cdot}77 - 0{\cdot}15){\cdot}2}{0{\cdot}058} \approx 21$$

ஆகையால் $K \approx 1 \times 10^{21}$

சமநிலையில் Sn^{++++}, Fe^{++} அயனிச் செறிவுகளின் பெருக்கல் தொகை எஞ்சியுள்ள Sn^{++}, Fe^{+++} அயனிகளின் பெருக்கல் தொகையைப்போல் 1×10^{21} மடங்கு உள்ளது என்பதை முடிவு காட்டுகிறது. அப்படியென்றால் Sn^{++}, Fe^{+++}-லிருந்து Sn^{++++} Fe^{++} தோன்றும் திசையில் வினை கிட்டத்தட்ட முழுமையாக நடைபெறுகிறது.

பொதுவாக ஒரு வினையின் சமநிலை மாறிலிக்கும் நியம ஆக்சிஜனேற்ற மின் அழுத்தங்களுக்கும் (18°-ல்) இடையேயுள்ள தொடர்பை பின்வரும் சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்:

$$\log K = \frac{(E'_0 - E''_0){\cdot}n}{0{\cdot}058} \qquad (4)$$

இங்கு E'_0, E''_0 ஏற்றி (E'_0), ஒடுக்கி (E''_0) ஆகிய இரட்டைகளின் நியம ஏற்ற மின்னழுத்தங்களைக் குறிக்கும்.

$E'_0 > E''_0$ இருந்தால் $\log K > 0$ அதாவது $K > 1$ இருக்கும். அதாவது சமநிலையில் வினையினால் தோன்றிய பொருள்களின் செறிவுகளுடைய பெருக்கல் தொகை வினைப்படாமல் எஞ்சியுள்ள பொருள்களின் செறிவுகளுடைய பெருக்கல் தொகையை

விட அதிகமாக இருக்கும். அப்பொழுது வினை குறிப்பிடப் பட்டுள்ள திசையில் நிகழ்கிறது. $E'_0 - E''_0$ வேறுபாடு மிக அதிகமாயிருந்தால் வினை கிட்டத்தட்ட முழுமையாக நடைபெறுகிறது. மறுதலையாக $E'_0 < E''_0$ இருந்தால் (அதாவது பயன்படுத்திய ஆக்சிஜனேற்றி வினையினால் உண்டாவதாக எதிர்பார்ப்பதைவிட குறைந்த வினைத்திறனுடனிருந்தால்) மின்னழுத்தங்களிடையே உள்ள வேறுபாடு அதிகமாயிருந்தால் K மிகக் குறைவாக இருக்கும். சமநிலை இடதுபுறம் மிகுந்த அளவு நகர்த்தப்படுகிறது. பின்னேக்கிய வினை கிட்டத்தட்ட முழுமையாக நடைபெறுகிறது என்று பொருள்.

இவ்விதம் சமன்பாடு (4) இவ்விதியை நிரூபிக்கிறது. இதன்படி எடுத்துக்கொண்டவைகளைவிட வினையினால் தோன்றும் ஏற்றியும் ஒடுக்கியும் திறன் குறைந்தவைகளாயிருக்கும். இதற்கு எதிர் மாறானது எப்போதும் நிகழ்வதில்லை.*

இரண்டு இரட்டைகளின் ஏற்ற மின்னழுத்தங்களிடையே உள்ள வேறுபாடு குறைவாயிருந்தால் சமநிலை மாறிலி ஏறத்தாழ 1-க்கு சமமாயிருக்கும். சமநிலையை தேவைப்படும் திசையில் நகர்த்துவதற்கான நிபந்தனைகளை சரிசெய்யாவிட்டால் வினை முழுமையாக நடைபெறாது. சான்றாக இவ்வினையின் சமநிலை மாறிலி

$$AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons AsO_3^{---} + I_2 + H_2O$$

(ஏற்ற மின்னழுத்தங்களிடையே உள்ள வேறுபாடான 0·03V-க்கு ஒப்ப) சுமார் 10 உள்ளது. எனவே, வினைப்படும் பொருள்களை முழுமையாக மாற்ற கரைசலுக்கு அடர் HCl-ஐ சேர்த்து H^+ அயனி செறிவை அதிகரிக்க வேண்டும். I^- அயனி செறிவை அதிகரித்தாலும் சமநிலை நகர்த்தப்படுகிறது; இதை சமன்பாட்டால் தெளிவாக அறியலாம்.

$$K = \frac{[AsO_3^{---}] \cdot [I_2]}{[AsO_4^{---}] \cdot [I^-]^2 \cdot [H^+]^2} \approx 10$$

ஏற்ற மின்னழுத்தங்களின் அட்டவணையைக் கொண்டு சமநிலை மாறிலிகளை நிர்ணயிக்கலாம். ஆனால் சமநிலை எந்த விதத்தில்

* செறிவை மாற்றுவதால் வினை எதிர்மாறாக திருப்பப்படாவிட்டால்.

அடையப்படுகிறது என்பதைப்பற்றி இது எந்த தகவலேயும் கொடுப்பதில்லே என்பது குறிப்பிடத்தக்கது.

சில வேளேகளில் மின்னழுத்தங்களில் மிகுந்த வேறுபாடிருந் தால் அதிகமான வினே வீதத்தைவிட குறைந்த வினே வீதமே உள்ளது. சான்ருக ஹைட்ரஜன் ஆக்சிஜனுல் ஏற்றமடையும் வினேயின் மின்னழுத்த வேறுபாடு 1·23V. இவ்வினேயின் வீதம் அறை வெப்பநிலேயில் அளக்க முடியாத அளவிற்கு குறைவா யுள்ளது (அட்டவணே 20-ஐ நோக்கு). மாருக மின்னழுத்த வேறுபாடு குறைவாயிருந்தாலும் (0·46V) Fe^{++} ஆக்சிஜனுல் Fe^{+++}-ஆக துரிதமாக ஏற்றமடைகிறது.

மந்தமான வினேகளே பல முறைகளால் தூண்ட முடியும். இவைகளில் முதன்மையானது வெப்ப நிலேயை உயர்த்துதல்; வெப்ப நிலேயை 10° உயர்த்திஞல் வினேயின் வீதம் சராசரியாக இரண்டிலிருந்து மூன்று மடங்கு வரை உயர்கிறது. இவ்விதம் வெப்ப நிலே ஒரே அளவில் உயரும்போது (arithmetical progression) வினேயின் வீதங்கள் ஒரே வீதத்தில் (geometrical progression) உயர்கிறது.

வினேயின் வீதத்தை மாற்றும் மற்ெருரு குணகம் வினேப்படும் பொருள்களின் செறிவு. ஒருபடித்தான ஊடகத்தில் நிகழும் வினேயின் வீதம் வினேப்படும் பொருள்களின் செறிவுகளுடைய பெருக்கல் தொகையுடன் நேர் விகிதத்தில் உள்ளன. சமன்பாட்டி லுள்ள குணகங்களுக்கு சமமான அடுக்கிற்கு இச் செறிவுகளே உயர்த்த வேண்டும். இவைகளெல்லாம் நிறைதாக்க விதியில் (பகுதி 9 பார்) முன்பே விளக்கப்பட்டது.

எனவே,

$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ = I_2 + 2H_2O$$

இவ் வினேயின் வீதத்தை நிறைதாக்க விதியால் குறிப்பிடலாம்.

$$v = K\,[I^-]^2 \cdot [H_2O_2] \cdot [H^+]^2$$

$[I^-] = [H_2O_2] = [H^+] = c$ என்று நாம் கொள்வோமாஞல்

$v = K.\, c^5$ என்பதை அடையலாம்.

இருப்பினும், வினேயின் வீதமானது செறிவின் வர்க்கத்துடன் நேர் விகிதத்திலுள்ளது என்பதை சோதனே காட்டுகிறது;

அதாவது $v = Kc^2$, நிறைதாக்க விதியால் காட்டப்பட்டதுபோல் ஐந்து அடுக்குடன் அல்ல. மற்றும் பல ஏற்ற-ஒடுக்க செயல்முறைகளும் நிறைதாக்க விதியிலிருந்து விலகிச் செல்கின்றன.

இவ்விதம் விலகியிருப்பதன் காரணம் ஏற்ற-ஒடுக்க வினைகளின் சிக்கலான வினைவழியாகும். வினைகள் வழக்கமாக வரிசையாக பல இடைப்பட்ட படிகள் மூலம் நிகழ்கின்றன. எனவே, சமன்பாடுகள் வினையின் உண்மையான வினைவழியை காட்டாமல் வெறும் கூட்டுத் தொகையாயுள்ளது. இத்தகைய சிக்கலான வினைகளின் வீதங்கள் தனிப்பட்ட படிகளின் வீதங்களை சார்ந்துள்ளன. எனவே, வினையின் மொத்த சமன்பாட்டிலிருந்து வீதத்தை முன்னறிவிக்க இயலாது.

பல ஏற்ற-ஒடுக்க செயல்முறைகள் வரிசையாகவுள்ள பல படிகளின் மூலம் நிகழ்கின்றன என்பதை பின்வரும் காரணம் காட்டுகிறது. வினைப்படும் அயனிகள் அல்லது மூலக்கூறுகளிடையே நிகழும் மோதல்களின் விளைவாகத்தான் கரைசலில் வேதிவினைகள் நடைபெறுகின்றன. கொடுக்கப்பட்ட சூழ்நிலையில் ஒரு மோதலின் நிகழ்ச்சித் தகவு வினையில் ஈடுபடும் பல்வேறு அயனிகளின் (அல்லது மூலக்கூறுகளின்) எண்ணிக்கையைச் சார்ந்துள்ளது. மும்மூலக்கூறு வினைகளில் (termolecular reactions) ஒரே சமயத்தில் மூன்று துகள்கள் வெளியில் ஒரு புள்ளியில் மோதவேண்டி உள்ளது. சான்றாக,

$$Sn^{++} + 2Fe^{+++} = Sn^{++++} + 2Fe^{++}$$

இவ்வினையில் அத்தகைய சூழ்நிலை உள்ளது. இதில் மோதல்களின் நிகழ்ச்சித் தகவு இரு மூலக்கூறு வினைகளினுடையதைவிட மிகக் குறைவாக உள்ளது. பிந்திய வினைகளில் இரண்டு துகள்கள்தான் மோதலில் ஈடுபடுகின்றன. சான்றாக,

$$Ce^{++++} + Fe^{++} = Ce^{+++} + Fe^{+++}$$

ஒரே சமயத்தில் நான்கு ஐந்து அல்லது அதிகமான துகள்கள் மோதுவதால் நிகழும் வினைகள் நிகழ்தற்கரியவை அல்லது நிகழ்வதில்லை எனலாம். இருப்பினும் மிகுதியான குணகங்களுடைய சமன்பாடுகளால் பல வினைகளை குறிப்பிடுகிறோம். வெளியில் ஒரு புள்ளியில் மிக அதிகமான துகள்கள் மோதுவதாகத் தோன்றுகிறது. (சான்றாக H_2O_2, I அயனிகளிடையே நிகழும் வினையில் 5 துகள்களும், அமிலக் கரைசலில் Fe^{++}, MnO_4^- அயனிகளிடையே

நிகழும் வினையில் 14 துகள்களும்). இவைகளெல்லாம் மொத்த சமன்பாடுகள்; உண்மையில் இத்தகைய எந்த வினையும் வரிசை யாக சில இடைப்பட்ட படிகளின் மூலம் நடைபெறுகிறது. ஒவ்வொரு படியும் இரு மூலக்கூறு அல்லது மும்மூலக்கூறு வினையாக உள்ளன.

பல தறுவாய்களில் இந்த இடைப்பட்ட படிகளின் தன்மை அறியப்படவில்லை. குறிப்பிட்ட சில எடுத்துக்காட்டுகளில் சில படிகள் அறியப்பட்டுள்ளன. எனவே, செயல்முறையின் உண்மை யான வழி நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது. சான்றாக பின்வரும் வினைக்கு சோதனை மூலம் இடைப்பட்ட படிகள் காட்டப்பட்டுள்ளன:

$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ = I_2 + 2H_2O \qquad (5)$$

இடைப்பட்ட ஒரு படியில் ஹைபோஅயடஸ் அமிலம் HIO தோன்றுகிறது :

$$I^- + H_2O_2 = IO^- + H_2O \qquad (6)$$

$$IO^- + H^+ = HIO \qquad (7)$$

தோன்றிய HIO திறன்மிக்க ஏற்றியாக இருப்பதால் I^- அயனிகளை ஏற்றம் செய்கிறது.

$$HIO + I^- + H^+ = I_2 + H_2O \qquad (8)$$

(6), (7), (8) சமன்பாடுகளை கூட்டினால் மொத்த சமன் பாட்டை (5) பெறலாம்.

ஒரு வினை பல இடைப்பட்ட படிகளின் மூலம் நிகழ்ந்தால் அதன் வீதம் மிக மந்தமான படியின் வீதத்தால் நிர்ணயிக்கப்படு கிறது. இந்த எடுத்துக்காட்டில் மிக மந்தமான படி வினை (6) ஆகும். அதாவது,

$$I^- + H_2O_2 = IO^- + H_2O$$

இது இரு மூலக்கூறு வினையாயிருப்பதால் இதன் வீதமும் மொத்த சமன்பாட்டால்

$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ = I_2 + 2H_2O$$

குறிப்பிடப்படும் ஏற்ற-ஒடுக்க வினை முழுவதனுடைய வீதமும் செறிவின் வர்க்கத்துடன் நேர்விகிதத்திலுள்ளது; இது சோதனை மூலம் உறுதிப்படுத்தப்பட்டுள்ளது.

இவ்வினையில் முக்கியமான, அடிக்கடி காணக்கூடிய, மிகுந்த பொருள் செறிவுள்ள சிறப்புக் கூறு ஒன்று தெளிவாகத் தெரிகிறது; மொத்த வினையின் கடைசி விளைவு I^- அயனிகள் I_2-ஆக ஏற்றமடைவது. அதாவது அயோடினுடைய இணைதிறன் -1-லிருந்து O-க்கு உயருகிறது. தொடக்கப் படிகளில் இதன் இணைதிறன் (சமன்பாடுகள் 6, 7 பார்) -1-லிருந்து $+1$-க்கு (IO^-, HIO அயனிகளில்) உயர்கிறது. இவ்விதம் இந்த அமைப்பின் முடிவு நிலையைவிட (I_2) அயோடின் உயர் ஆக்சிஜனேற்ற நிலையிலுள்ள (HIO) இடைநிலை வினைபொருள் உண்டாகிறது. உயர்ந்த ஆக்சிஜனேற்ற நிலையிலுள்ள, திறன்மிக்க ஏற்றியான இந்த இடைநிலை சேர்மம் இன்னும் மாற்றமடையாமலுள்ள ஒடுக்கியை (I^- அயனிகள்) ஏற்றம் செய்கின்றன, அதே சமயத்தில் தான் தனி I_2-ஆக ஒடுக்கமடைகின்றன. உயர் ஏற்ற நிலைகளிலுள்ள நிலைத்தன்மையற்ற இடைநிலை சேர்மங்கள் (முதனிலை ஆக்சைடுகள் என்று விவரிக்கப்படும்) தோன்றும் இத்தகைய ஏற்ற-ஒடுக்க செயல்முறைகள் பல எடுத்துக்காட்டுகளில் நிலைநிறுத்தப்பட்டுள்ளன.

இவ்விதம் Fe^{++}, MnO_4^- அயனிகள் அமிலக் கரைசலில் வினைப்படும்போது இரும்பிற்கு இணைதிறன் 5 உள்ள மிகவும் நிலைத்தன்மையற்ற இடைநிலை சேர்மம் (முதனிலை ஆக்சைடு) முதலில் உண்டாவதாகத் தோன்றுகிறது. இவ்வினையை பின்வருமாறு விளக்கமாகக் குறிப்பிடலாம்:

$$5\,Fe^{++} + 3Mn^{+VII} = 3Mn^{++} + 5\,Fe^{+V}$$

அதிகமான ஏற்றும் வினைத்திறன்படைத்த முதனிலை ஆக்சைடு மாற்றமடையாமலிருக்கும் Fe^{++} அயனிகளுடன் உடனே வினைப்பட்டு Fe^{+++}-ஆக ஏற்றம் செய்கின்றன:

$$Fe^{+V} + 2Fe^{++} = 3\,Fe^{+++}$$

இவ் வினைகளின் விளைவாக எல்லா Fe^{++} அயனிகளும் Fe^{+++}-ஆக ஏற்றமடைகின்றன.

ஏற்ற-ஒடுக்க வினைகளில் முதனிலை ஆக்சைடுகள் தோன்றுவது இணை ஆக்சிஜனேற்றத்தை (coupled oxidation) விளக்குகிறது.

கொடுக்கப்பட்ட சூழ்நிலையில் தானாக நடைபெறாத ஒரு ஏற்ற-ஒடுக்க வினையை மற்றொரு வினை தூண்டலாம் என்று கண்டுபிடிக்கப்பட்டுள்ளது. சான்றாக HCl (அல்லது குளோரைடுகளை) கொண்ட நீர்த்த ஃபெரஸ் உப்புக் கரைசலுக்கு குளிர்ந்த நிலையில் நீர்த்த $KMnO_4$ கரைசலை சேர்த்தால் பெர்மாங்கனேட் Fe^{++}-ஐ Fe^{+++}-ஆக ஏற்றம் செய்வது மட்டுமல்லாமல் Cl^- அயனிகளை Cl_2-ஆகவும் ஏற்றம் செய்கிறது. இருப்பினும் Fe^{++} இல்லாவிட்டால் இந்த சூழ்நிலையில் Cl^- அயனிகளை பெர்மாங்கனேட் ஏற்றம் செய்வதில்லை.

இவ்விதம்,

$$5\ Fe^{++} + MnO_4^- + 8H^+ = 5\ Fe^{+++} + Mn^{++} + 4\ H_2O$$

இவ்வினை இணைவினையைத் தூண்டுகிறது.

$$10\ Cl^- + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ = 5\ Cl_2 + 2\ Mn^{++} + 8\ H_2O$$

முன்பு கண்டபடி Fe^{++}, பெர்மாங்கனேட் இடையே நிகழும் வினையால் முதனிலை ஆக்சைடு தோன்றுகிறது. இந்த ஆக்சைடு Cl^-ஐயும், Fe^{++} அயனிகளையும் ஏற்றம் செய்கிறது என்பதுதான் இதற்கான விளக்கம்: $Fe^{+V} + 2\ Cl^- = Fe^{+++} + Cl_2$

ஏற்ற-ஒடுக்க வினைகளில் முதனிலை ஆக்சைடு தோன்றும் கொள்கை A. N. பாக் (A. N. Bakh) என்ற முதுபெரும் ரஷ்ய வேதியியலாளரால் முன்மொழியப்பட்டது. இணை ஏற்ற-ஒடுக்க வினைகளைப் பற்றிய விரிவான ஆராய்ச்சிகள் பேராசிரியர் N. A. ஷிலோவால் (1901—1904) நிகழ்த்தப்பட்டன.

ஒரு படித்தான ஊடகத்தில் சில பொருள்களால் (அல்லது அயனிகளால்) இவ் வினைகள் வினைவேகமாற்ற தூண்டுதல் அடைவதை ஏற்ற-ஒடுக்க வினைகளின் இடைப்பட்ட படிகள் விளக்குகின்றன. வினைவேக மாற்றி எனப்படும் பொருள் வினையின் வீதத்தில் மாற்றம் ஏற்படுத்தும். ஆனால் தான் வினையில் செலவாவதில்லை. செயல்முறையில் நாம் காணும் பெரும்பாலான வினைவேக மாற்றிகள் வினைகளைத் தூண்டுகின்றன. ஆனால், வினை வீதங்களை குறைக்கும் வினைவேக மாற்றிகளும் உள்ளன. வினைவேக மாற்றிகள் வினையில் செலவாவதில்லை என்பதால் வினையில் பங்கு பெறுவதில்லை என்பது பொருளல்ல. வினைவேக மாற்றி வழக்கமாக வினையின் இடைப்பட்ட படிகளில்தான் ஈடுபடுகின்றன. முந்திய படியில் செலவான வினைவேகமாற்றி பிந்திய படியில் மீண்டும் முழுவதும் தோன்றுவதால்தான் இது செலவாவதில்லை.

வினைவேகமாற்றியின் முன்னிலையில் வினை கடக்கும் படிகள் மாறு பட்டுள்ளன என்பது தெரிகிறது. இந்த புதிய படிகளின் வீதம் அதிகமாயிருந்தால் வினை தூண்டப்படுகிறது.

பருமனறி பகுப்பாய்வில் மிகுந்த முக்கியத்துவம் வாய்ந்த N. A. ஷிலோவ் ஆராய்ந்த ஒரு வினையை கவனிப்போம். இது பெர்மாங்கனேட்டிற்கும் ஆக்சாலிக் அமிலத்திற்குமிடையே நிகழும் வினை :

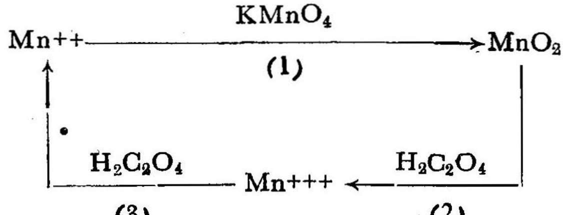
$$5\,H_2C_2O_4+2\,KMnO_4+3\,H_2SO_4$$
$$=10\,CO_2+2\,MnSO_4+K_2SO_4+8\,H_2O$$

அல்லது,

$$5C_2O_4^{--}+2MnO_4^{-}+16H^{+}=10CO_2+2Mn^{++}+8H_2O$$

அமிலம் சேர்ந்த $H_2C_2O_4$ கரைசலை 70–80°-க்கு சூடுபடுத்தி $KMnO_4$ கரைசலை சொட்டு சொட்டாக சேர்த்தால் முதலில் சில துளி சேர்க்கும்போது நிற நீக்கம் (MnO_4^- அயனிகள் Mn^{++}-ஆக ஒடுங்குவதால்) தாமதமாக நடைபெறுகிறது. கரைசலுக்கு சிறிது $MnSO_4$-ஐ சேர்த்தால் நிறநீக்கம் உடனே நடைபெறுகிறது. $MnSO_4$ வினையில் செலவாகாவிட்டாலும் இது வினைவேக மாற்ற ரீதியாக வினையை தூண்டுகிறது.

ஷிலோவ் கருத்துப்படி Mn^{++} அயனிகளின் தூண்டும் விளைவை பின்வருமாறு விளக்கலாம். சேர்க்கப்பட்ட Mn^{++} அயனிகள் பெர்மாங்கனேட்டை MnO_2-ஆக ஏற்றம் செய்கின்றன. பிந்தியது தோன்றியவுடன் $H_2C_2O_4$ ஏற்றமடைவதற்கு பயன்படுகிறது. ஏற்றம் இரண்டு படிகளில் நிகழ்கிறது. MnO_2 முதலில் Mn^{+++}-ஆக ஒடுக்கமடைகிறது. இது அதிகமான $H_2C_2O_4$-டன் வினைப்பட்டு மேலும் Mn^{++}-ஆக ஒடுக்கமடைகிறது. எனவே Mn^{++} முழுவதும் மீண்டும் தோன்றுகிறது. இவற்றையெல்லாம் பின்வருமாறு விளக்கமாக குறிப்பிடலாம்.



இத் திட்டத்தில் தரப்பட்டுள்ள வினையின் படிகளை பின்வரும் சமன்பாடுகளால் குறிப்பிடலாம்:

$$3MnSO_4+2KMnO_4+2H_2O=5MnO_2+K_2SO_4+2H_2SO_4 \quad (9)$$

$$2MnO_2+H_2C_2O_4+3H_2SO_4=Mn_2(SO_4)_3+4H_2O+2CO_2 \quad (10)$$

$$Mn_2(SO_4)_3+H_2C_2O_4=2MnSO_4+H_2SO_4+2CO_2 \quad (11)$$

சமன்பாடு (9)-ஐ 2-ஆலும், (10), (11)-ஐ 5-ஆலும் பெருக்கி மூன்றையும் கூட்டினால் மேலே தரப்பட்டுள்ள மொத்த சமன் பாட்டை பெறலாம். சேர்க்கப்பட்ட $MnSO_4$ முழுவதும் வினையின் போது மீண்டும் தோன்றுகிறது என்பதை இது காட்டுகிறது.

மூன்றிற்கு மேற்பட்ட துகள்கள் ஈடுபடுவதாக சமன்பாடுகள் காட்டுகின்றன. இத்தகைய வினைகள் நிகழ்தற்கரியவை. மேலா ராய்ந்த ஒவ்வொரு இடைப்பட்ட வினைகளும் பல இடைப்பட்ட படிகளை கடக்க வேண்டியிருக்கலாம். இருப்பினும் இப் படிகளின் தன்மை இன்னும் அறியப்படவில்லை. சமன்பாடு இவ்வினையைத் தூண்டக்கூடிய Mn^{++} அயனிகள்,

$$5C_2O_4^{--}+2MnO_4^{-}+16H^{+}=10CO_2+2Mn^{++}+8H_2O$$

தோன்றுவதை காட்டுகின்றன. இத்தகையவை சுயவேகமாற்றி வினைகள் எனப்படும். தொடக்கத்தில் வினையின் வீதம் குறைவா யிருந்தாலும் குறிப்பிட்ட அளவு Mn^{++} தோன்றியவுடன் வெகு விரைவில் வீதம் மிகவும் அதிகரித்து விடுகிறது. $C_2O_4^{--}$ அயனி செறிவு முடிவின் அருகில் மிகவும் குறைவாகும்போது மீண்டும் வீதம் குறைகிறது.

வினாக்களும் கணக்குகளும்

1. பல்வேறுபட்ட ஏற்ற ஒடுக்கிகளின் திறன்களிடையே உள்ள வேறு பாட்டின் விளைவுகள் யாவை?

2. கேல்வனிக் மின்கலத்தில் ஏற்ற-ஒடுக்க வினைக்கான நிபந்தனைகள் மின்கலம் அற்ற நிலையிலுள்ள நிபந்தனைகளுடன் எவ்விதம் மாறுபட் டுள்ளது?

3. கேல்வனிக் மின்கலத்தில் நேர், எதிர்மின் முனைகளில் நிகழும் வேதிச் செயல்முறைகளை விளக்கு.

4. நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையின் அமைப்பை விவரி.

5. நியம ஏற்ற மின்னழுத்தங்கள் என்றால் என்ன? அவைகள் எவ்வாறு நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன? நியம ஏற்ற மின்னழுத்தங்களி லிருந்து ஏற்றிகள், ஒடுக்கிகள் ஆகியவற்றின் திறன்களை எவ்வாறு ஒப்பிட்டறியலாம் என்று விவரி.

6. Mn^{++}/Mn இரட்டையின் நியம ஏற்ற மின்னழுத்தம் $-1{\cdot}10V$. இந்த இரட்டையும் நியம ஹைட்ரஜன் மின் முனையும் உள்ள மின்கலத்தில் நிகழும் செயல்முறைகளை விவரி. வினைக்கான மொத்த சமன்பாட்டை எழுது.

7. Sb^{+++}/Sb இரட்டையும் (பிற்சேர்க்கை அட்டவணை VIII பார்) நியம ஹைட்ரஜன் மின் முனையையும் கொண்ட மின்கலத்திற்கு கேள்வி 6-இன் பதில்களை கூறு.

8. Mn^{++}-இன் செறிவு (அ) 2 கி. அயனி/லிட்டர் (ஆ) 0·005 கி. அயனி/லிட்டர் உள்ளபோது Mn^{++}/Mn இரட்டையின் ஏற்ற மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிடு.

விடை: (அ) $E = -1{\cdot}091$ V; (ஆ) $E = -1{\cdot}167$V

9. Ni^{++} அயனி செறிவு 0·01 கி. அயனி/லிட்டர் உள்ள மின் முனையையும் நியம ஹைட்ரஜன் மின் முனையையும் கொண்ட மின்கலத்தின் emf 0·288V உள்ளது. நிக்கல் மின்முனை எதிர்மின் முனையாக உள்ளது. Ni^{++}/Ni மின்முனையின் நியம ஏற்ற மின்னழுத்தத்தை கணக்கிடு.

விடை: $E_0 = -0{\cdot}230$V

10. (அ) $[Sn^{++++}] = 0{\cdot}001$ கி. அயனி/லிட்டர் -ம் $[Sn^{++}] = 0{\cdot}1$ கி. அயனி/லிட்டர் -ம் கொண்ட Sn^{++++}/Sn^{++} இரட்டை (ஆ) pH=5இல் ஏற்ற ஒடுக்க வடிவங்களின் செறிவுகள் சமமாயுள்ள MnO_4^-/Mn^{++} இரட்டை ஆகியவற்றின் ஏற்ற மின்னழுத்தங்களைக் கணக்கிடு.

விடை: (ஆ) 0·092V; (ஆ) 1·046V

11. Sn^{++++}, Fe^{++} செறிவுகள் இரண்டும் 0·01 கி. அயனி/லிட்டர்-ம் Sn^{++}, Fe^{+++} செறிவுகள் இரண்டும் 1 கி. அயனி/லிட்டர் உள்ள Sn^{++++}/Sn^{++}, Fe^{+++}/Fe^{++} இரட்டைகளை கொண்ட மின்கலத்தின் emf-ஐ கண்டறிக.

விடை: 0·794V

12. காப்பர் உப்புகளின் கரைசல்களிலிருந்து காப்பரை லெட் உலோகம் வெளியேற்றுமா? $FeSO_4$ கரைசலிலிருந்து இரும்பை உலோக காப்பர் வெளியேற்றுமா?

13. Sn, Cu, Al, Hg உலோகங்களில் எது அமிலங்களிலிருந்து ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றும்?

14. அமிலக் கரைசலிலுள்ள $K_2Cr_2O_7$ பின்வரும் ஏற்ற வினைகளில் எவைகளை நிகழ்த்தக்கூடும் என்று கூறு: (அ) Fe^{++}—Fe^{+++} ஆக (ஆ) AsO_3^{---}—AsO_4^{---} ஆக (இ) Mn^{++}—MnO_4^- ஆக (ஈ) SO_3^{--} – SO_4^{--} ஆக (உ) SO_4^{--}—$S_2O_8^{--}$ ஆக.

15. Sn^{++} அயனிகளால் பின்வரும் ஒடுக்கங்களை நிகழ்த்தமுடியுமா? (அ) Br_2—Br^- ஆக, (ஆ) Fe^{+++} உலோக இரும்பாக (இ) Fe^{+++}—Fe^{++} அயனிகளாக?

16. (அ) இரும்பு உலோகத்தை Cu^{++}, Cd^{++} அயனிகளைக்கொண்ட அமிலக் கரைசலுக்கு சேர்த்தால் (ஆ) அமிலங் கலந்த $Fe_2(SO_4)_3$ கரைசலுக்கு அலுமினிய உலோகத்தைச் சேர்த்தால் என்ன நிகழ்கின்றன என்று கூறு.

17. இரும்பு உலோகம் HCl அல்லது H_2SO_4-டன் ∴பெரஸ் உப்புகளையும் HNO_3-டன் ∴பெரிக் உப்புகளையும் ஏன் கொடுக்கிறது என்று விளக்கு.

18. MnO_4^-, $Cr_2O_7^{--}$, Fe^{+++} அயனிகளைக் கொண்ட அமிலக் கரைசல் மூலம் H_2S-ஐ செலுத்தினால் என்ன செயல்முறைகள் நிகழ்கின்றன? வினைவு எந்த வரிசையில் நடைபெறுகின்றன?

19. $AgNO_3$ கரைசலுக்கு ஒரு சமான எடை அளவு HCl சேர்க்கப்படுகிறது. நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையும் Ag^+/Ag இரட்டையையும் கொண்ட மின்கலத்தில் ஒரு மின் பகுளியாக $AgNO_3$ உள்ளது. இப்படி சேர்ப்பதால் மின்னோட்டம் எதிர்மாறான திசைக்கு திருப்பப்படுமா?

விடை: இல்லை.

20. கேள்வி 19-இல் கண்ட மின்கலத்தில் ஒரு மின்பகுளியாகவுள்ள 0·1M $AgNO_3$ கரைசலுக்கு CN^- அயனி செறிவு 1 கி. அயனி/லிட்டர் வரும் அளவிற்கு போதுமான அளவு திண்ம KCN சேர்க்கப்படுகிறது. $[Ag(CN)_2]^-$ அணைவின் நிலையில்லாமை மாறிலியைப் பயன்படுத்தி (பிற்சேர்க்கையில் அட்டவணை V-ஐ பார்) மின்னோட்டத்தின் திசையை எதிர்மாறுகியுள்ளதா என்று கணக்கிடு.

விடை: ஆம்.

21. நியம ஏற்ற மின்னழுத்தங்களின் அட்டவணையை பயன்படுத்தி மாங்கனீஸ் டை ஆக்சைடு MnO_2 ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைக் குளோரினாக ஏற்றம் செய்யுமா என்று நிர்ணயி. அடர் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை MnO_2-டன் வினைப்படுத்தி Cl_2-ஐ தயாரிப்பது எப்படி என்று விளக்கு. இவ்வினையில் ஈடுபடும் இரண்டு இரட்டைகளின் ஏற்ற மின்னழுத்தங்கள் HCl-இன் செறிவை உயர்த்தும்போது எவ்வாறு மாறுபடுகின்றன என்று கூறு.

22. பின்வரும் வினைகளின் சமநிலை மாறிலிகளை கணக்கிட பயன்படும் வாய்பாடுகளைத் தருவி:

(அ) $Sn^{++} + I_2 \rightleftharpoons Sn^{++++} + 2I^-$

(ஆ) $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{++} \rightleftharpoons Mn^{++} + 5Fe^{+++} + 4H_2O$

இம்மாறிலிகளின் எண் மதிப்புகளை கண்டுபிடி. தொடங்கியபோதுள்ள பொருள்கள் முழுவதும் எந்த வினைகளில் மாற்றமடைகின்றன ?

விடை : (அ) $\log K = 13{\cdot}45$; $K = 2{\cdot}8 \times 10^{13}$

(ஆ) $\log K = 63{\cdot}8$; $K = 6{\cdot}3 \times 10^{63}$

23. **ஏற்ற-ஒடுக்க வினைகளின் திசை கரைசலின் pH-ஆல் மாற்றம் அடையும் தறுவாய்கள் யாவை ? உன் விடையை எடுத்துக்காட்டுகளால் விளக்கு.**

24. **ஏற்ற-ஒடுக்க வினைகள் நிகழ (அ) அமிலக் கரைசல் (ஆ) காரக் கரைசல் தேவைப்படும் தறுவாய்கள் யாவை என்று கூறு.**

தொகுதி IV எதிர்அயனிகளுக்கான வினைகளும் பகுப்பாய்வு செய்முறையும்

65. தொகுதி IV எதிர் அயனிகளின் பொதுவான தனிச் சிறப்பியல்புகள்

தொகுதி IV எதிர் அயனிகள் Ag^{+}, Pb^{++}, Hg_2^{++}, Hg^{++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++}. இவைகளின் சல்பைடுகளுடைய கரைதிறன் பெருக்கங்கள் தொகுதி III-னுடையவைகளை மிகக் குறைவாக உள்ளன. சல்பைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள் $(NH_4)_2S$-டன் மட்டுமல்லாமல் கரைசலில் மிகக் குறைவான S^{--} அயனி செறிவுள்ள ஹைட்ரஜன் சல்பைடாலும் மிகவும் மேம்படும் அளவிற்கு குறைவாயுள்ளன. கரைசலில் ஒரு அமிலம் இருந்த போதிலும் இந்த கரைதிறன் பெருக்கம் மேம்படப்படுகிறது. அமிலத்தினுடைய ஹைட்ரஜன் அயனிகள் H_2S-இன் குறைவான பிரிகை வீதத்தை மேலும் குறைக்கிறது. S^{--}, H^{+} அயனிச் செறிவுகள் பின்வரும் சமன்பாட்டால் தொடர்பு கொண்டிருப் பதால் (பகுதி 39 பார்):

$$[H^{+}]^2 . [S^{--}] = 6.8 \times 10^{-24}$$

H^{+} அயனி செறிவுகள் அதிகமாயிருந்தபோதிலும் தொகுதி IV சல்பைடுகள் வீழ்படிவடைகின்றன.

எனவே, தொகுதி III எதிர் அயனிகளுக்கு மாறாக தொகுதி IV எதிர் அயனிகள் அவைகளின் உப்புகளுடைய கார, நடுநிலை

அல்லது அமிலக் கரைசல்களிலிருந்து H_2S-லும் $(NH_4)_2S$-லும் வீழ்படிவடைகின்றன.

முழுமையான வீழ்படிவடைதலுக்கு ஹைட்ரஜன் அயனி செறிவு 0.3 கி. அயனி/லிட்டர் (பகுதி 39) அல்லது pH 0.5-க்கு குறையாமல் இருக்கவேண்டும். அதே காரணத்தினுல் தொகுதி IV சல்பைடுகள் நீர்த்த அமிலங்களில் கரைவதில்லை, ஆனுல் HNO_3-டன் சூடு செய்யும்போது கரைகின்றன (தொகுதி III-லிருந்து மாறுபட்டுள்ளது). பகுப்பாய்வில் முக்கியமான இந்த கருத்துகளெல்லாம் பகுதிகள் 39, 40-இல் விரிவாக ஆராயப் பட்டுள்ளன.

தொகுதி IV வினைப்பொருள் அமிலக் கரைசலில்* H_2S-ஐ வினைப்படுத்துவது. குளோரைடுகளின் கரைதிறன்களிலுள்ள வேறுபாடுகளின் காரணமாக தொகுதி IV-ஐ இரண்டு உபதொகுதி களாகப் பிரிக்கமுடிகிறது.

(அ) முதல் (சில்லர்) உபதொகுதி Ag^+, Pb^{++}, Hg_2^{++} அயனிகளைக் கொண்டுள்ளது. இவைகளின் குளோரைடுகள் சுமாராக கரைபவை HCl-ஆல் வீழ்படிவடைகின்றன.

(ஆ) இரண்டாவது (காப்பர்) உபதொகுதி Cu^{++}, Hg^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++} எதிர் அயனிகளை கொண்டது ஆகும். இவைகள் நீரில் கரையக்கூடிய குளோரைடுகளை கொடுக்கின்றன. இவைகள் HCl-ஆல் வீழ்படிவடைவதில்லை.

தொகுதி IV எதிர் அயனிகளை கொடுக்கும் உலோகங்கள் மெண்டலீப் தனிமவரிசை அட்டவணையில் நான்காவது, ஐந்தாவது, ஆருவது நீள்வரிசைகளின் இரண்டாவது பாதியில் தொகுதிகள் I (Cu, Ag), II (Cd, Hg) IV (Pb), V (Bi)-இல் உள்ளன. இந்த தனிமங்களின் எதிர் அயனிகள் கடைசி ஷெல்லில் 18 எலக்ட்ரான்களை அல்லது 18+2 எலக்ட்ரான்களை கடைசி இரண்டு ஷெல்களில் கொண்டுள்ளன. இதில் விதிவிலக்கு முழுமையாகாத வெளி ஷெல்லை கொண்டுள்ள Cu^{++} எதிர் அயனி (ப. 34, அட்டவணை 3 பார்).

வெளி ஷெல்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்பிற்கும் எதிர் அயனி களால் தரப்படும் சல்பைடுகளின் பண்புகளுக்கும் நேரடியான

* அமிலக் கரைசலில் ஹைட்ரஜன் சல்பைடு தொகுதி V அயனிகளை தொகுதி IV எதிர் அயனிகளுடன் வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. (பகுதி 75 பார்)

தொடர்பு உண்டு. பல எலக்ட்ரான்களை உடைய வெளி அடுக்குகளைக் கொண்ட எதிர் அயனிகள் திறன்மிக்க மின்முனைவு ஏற்றிகளாகவும் (polarizers) எளிதில் மின்முனைவு அடைபவை களாகவும் உள்ளன என்றறியப்படுகிறது. வெளி ஷெல்லில் 18 அல்லது 18+2 எலக்ட்ரான்களை கொண்ட எதிர் அயனிகளுக்கு இவ்விளைவு முனைப்பாக உள்ளது.

இத்தகைய எதிர் அயனிகள் எளிதில் உருதிரியும் S^{--} அயனி களுடன் வினைப்படும்போது இரண்டு அயனிகளும் மிகுந்த அளவு மின் முனைவு அடைகின்றன. இவைகளின் கடைசி எலக்ட்ரான் ஷெல்கள் கணிசமான அளவு உருதிரிபடைகின்றன (deformed).

இதன் விளைவாக இந்த அணுக்களிடையேயுள்ள (அயனிகள்) பிணைப்பு கிட்டத்தட்ட சகபிணைப்பாயுள்ளது. எனவே 18 அல்லது 18+2 வெளி எலக்ட்ரான் அமைப்புகளைக் கொண்ட எல்லா எதிர் அயனிகளும் மிகக் குறைவான கரைதிறன் பெருக்கங்களைக் கொண்ட சல்பைடுகளை கொடுக்கின்றன. எனவே இவைகள் பகுப்பாய்வு தொகுதிகள் IV, V-ஐ சேர்ந்துள்ளன. இது ஒரு பொது விதி.

மாறாக வெளி ஷெல்களில் 2, 8 எலக்ட்ரான்களைக் கொண்ட முழுமையான அமைப்புள்ள எதிர் அயனிகள் திறன் குறைந்த மின் முனைவு ஏற்றிகளாகவும் குறைவாக மின் முனைவு அடைபவை களாகவும் உள்ளன. அத்தகைய எதிர் அயனிகள் S^{--} நேர் அயனிகளுடன் வினைப்படும்போது எலக்ட்ரான் ஷெல்கள் கணிசமான அளவு உருதிரிபு அடைவதில்லை. அத்தகைய எதிர் அயனிகள் சுமாராகக் கரையும் சல்பைடுகளை கொடுப்பதில்லை என்பது பொதுவிதி; இவைகள் பகுப்பாய்வு தொகுதிகள் I, II-ஐ சார்ந்தவை. Al^{+++} போன்ற அம்மோனியம் சல்பைடால் ஹைட்ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவடையும் தொகுதி III எதிர் அயனிகளும் இதைச் சேர்ந்தவை.

இடைநிலை எலக்ட்ரான் அமைப்புடைய எதிர் அயனிகள், அதாவது 18 எலக்ட்ரான்களுக்கு குறைவாக உள்ள முழுமையடை யாத அமைப்புடையவை நடுநிலையான இடத்தை பெற்றுள்ளன. இவைகளெல்லாம் வீரியமுள்ள மின்முனைவு ஏற்றிகள், தாங்கள் கணிசமான அளவு மின்முனைவு அடைகின்றன, எனவே இவைகள் S^{--} அயனிகளுடன் வினைப்பட்டு சுமாராகக் கரையும் சல்பைடுகளை தருகின்றன. இவைகளை ஒத்த தனிமங்கள் தனிம வரிசை அட்ட வணையிலுள்ள இடத்திற்கேற்ப இந்த சல்பைடுகள் கரைதிறனில்

கணிசமான அளவு வேறுபட்டுள்ளன. மெண்டலீப் தனிம வரிசை அட்டவணையின் இரண்டாவது மூன்றாவது மும்மை தனிமங்களிலிருந்து தோன்றும் Ru^{+++}, Rh^{+++}, Pd^{++}, Os^{++++}, Ir^{++++}, Pt^{++++} எதிர் அயனிகள் 18, 18+2 எலக்ட்ரான் அமைப்புகளுடைய எதிர் அயனிகளைப்போல் பகுப்பாய்வு தொகுதிகள் IV, V-ஐ சேர்ந்துள்ளன. 18 மேலும் 32 எலக்ட்ரான்கள் உள்ள உள் அடுக்குகள் இருப்பதால் மின்முனைப்படுத்தும், மின்முனைவு அடையும் வினைவுகள் அதிகமாவதுதான் காரணம். S^{--} அயனிகளுடன் சேருவதால் மின்முனைவு அடைவது அதிகமாவதால் அவைகளின் சல்பைடுகளுடைய கரைதிறன் குறைகிறது.

தனிம வரிசை அட்டவணையின் முதல் மும்மை தனிமங்களிலிருந்து தோன்றும் அயனிகளும் Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++} அடுத்தாற்போலுள்ள Mn^{++} எதிர் அயனிகளும் உள் அடுக்குகளில் 18 அல்லது 32 எலக்ட்ரான்கள் இல்லை. இவைகளின் மின்முனைவு படுத்தும், மின்முனைவு அடையும் திறன்கள் குறைவாக உள்ளன. எனவே இவைகள் சுமாராக கரைபவைகளாயிருந்தாலும் இவைகளின் சல்பைடுகளுடைய கரைதிறன் பெருக்கங்கள் தொகுதிகள் IV, V எதிர் அயனிகளினுடையவைகளைவிட கணிசமான அளவு அதிகமாயுள்ளன, எனவே பகுப்பாய்வு ,தொகுதி III-ஐ சேர்ந்துள்ளன.

மேற்சொன்ன புற எலக்ட்ரான் அமைப்புகளின் முக்கியத்துவம் பற்றிய விளக்கங்கள் அட்டவணை 21-இல் தரப்பட்டுள்ளன.

உப்பை கொடுக்கும் சில்வருடைய ஒரே ஒரு ஆக்சைடு கரைசலில் ஓரிணைதிறன் Ag^{+} அயனியாக உள்ளது. இதேபோன்று லெட், கேட்மியம், பிஸ்மஸ் போன்றவை ஒவ்வொன்றும் ஒரு செய்முறை முக்கியத்துவமுள்ள ஒரு அயனியை கரைசலில் தருகின்றன. அவைகள் பின்வருவன: Pb^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++} மாறாக மெர்க்குரியும் காப்பரும் இரண்டு வரிசை அயனிகளை கொடுக்கின்றன. அவைகள் Hg_2^{++}, Cu^{+} அயனிகள் –அஸ் (-ous) உப்புகளிலும், Hg^{++}, Cu^{++} அயனிகள் -இக் (-ic) உப்புகளிலும் உள்ளன.

சுமாராக கரையும் Hg_2Cl_2-ஐ கொடுக்கும் Hg_2^{++} அயனி தொகுதி IV-இன் முதல் உபதொகுதியில் உள்ளது. Hg^{++} எதிர் அயனி பண்புகளில் தொகுதிகள் IV, V-க்கு இடைப்பட்டதாக உள்ளது. தொகுதிகளை பிரிக்கும் முறையைக்கொண்டு இதை இந்த இரண்டு தொகுதிகளில் ஒன்றில் சேர்க்கலாம். இந்நூலில்

அட்டவணை 21

பகுப்பாய்வு தொகுதிகளின் எதிர் அயனிகளுடைய எலக்ட்ரான் அமைப்புகள்

எலக்ட்ரான் அமைப்பு	எதிர் அயனிகள்	பகுப்பாய்வு தொகுதிகள்
2 மேலும் 8 எலக்ட்ரான் (முழுமையான) வெளி அடுக்குகள்	Li^+, K^+, Na^+, Rb^+. Cs^+, Fr^+, (Mg^{++}) Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Ra^{++}	I, II
	Be^{++}, Mg^{++}, AI^{++}, Sc^{+++}, Y^{+++}, La^{+++}, லேன் தனைடு அயனிகள் M^{+++}, Ac^{+++}, ஆக்டினைடு அயனிகள் M^{+++}, M^{++++}, Ti^{+++}, Zr^{++++}, Hf^{+++}, Nb^{V}, Ta^{V} (Cr^{+++})	III [A உபதொகுதி, $(NH_4)_2S$-ஆல் ஹைட்ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவடைந்தவை]
முழுமையற்ற 18 எலக்ட்ரான் வெளி அடுக்கு	V^{IV}, Cr^{+++}, Mn^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Co^{++}, Ni^{++} (Zn^{++}, In^{+++}, Ga^{+++})	III [B உபதொகுதி, $(NH_4)_2S$-ஆல் ஹைட்ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவடைந்தவை]
	Cu^{++}, Ru^{+++}, Rh^{+++}, Pd^{++}, Os^{IV}, Ir^{IV}, Pt^{IV}	IV, V
முழுமையான 18 எலக்ட்ரான் வெளி அடுக்கு	Gu^+, Ag^+, Au^+, Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, Ga^{+++}, In^{+++}, Ge^{IV}, Sn^{IV}, Sb^{V}, As^{V}	IV, V
18+2 எலக்ட்ரான் வெளி அடுக்கு அமைப்பு	Tl^+, Sn^{++}, Pb^{++}, As^{III}, Sb^{III}, Bi^{+++}	

ஏற்றுக்கொண்டுள்ள பிரித்தல் முறையால் Hg^{++} எதிர் அயனி தொகுதி IV-இன் இரண்டாவது உபதொகுதியை சேர்ந்தது என்றறியப்படுகிறது.

Cu^{+} எதிர் அயனி மிகவும் நிலைத்தன்மை குறைவாக பெற்றிருப்பதால் இது இங்கு ஆராயப்படவில்லை. Cu^{++}-டன் ஒப்பிடுப்போது Cu^{+} இரண்டாந்தர முக்கியத்துவமுள்ளது.

தொகுதி III-னுடையவைகளைப் போல் இந்த எதிர் அயனி களின் ஹைட்ராக்சைடுகள் (சில்வர் நீங்கலாக) வீரியமற்ற காரங்கள். இவைகளின் உப்புகள் மிகுதியாக நீராற்பகுப்பு அடைகின்றன, அமிலக் கரைசல்களை கொடுக்கின்றன.

பெரும்பாலான தொகுதி IV எதிர் அயனிகள் அம்மோனியா சயனைடுகள், மற்ற பொருள்களுடன் அணைவுகளை கொடுக்கும் நாட்டம் பெற்றுள்ளன. Pb^{++}, Bi^{+++} எதிர் அயனிகள் மட்டும் அம்மைன் அணைவுகளை கொடுப்பதில்லை.

66. தொகுதி வினைப்பொருள்களின் வினை

தொகுதி வினைப்பொருளின் (H_2S) வினையையும், முதல் உபதொகுதியை வீழ்படிவடையச் செய்யும் வினைப்பொருளையும் (HCl) ஆராயலாம்.

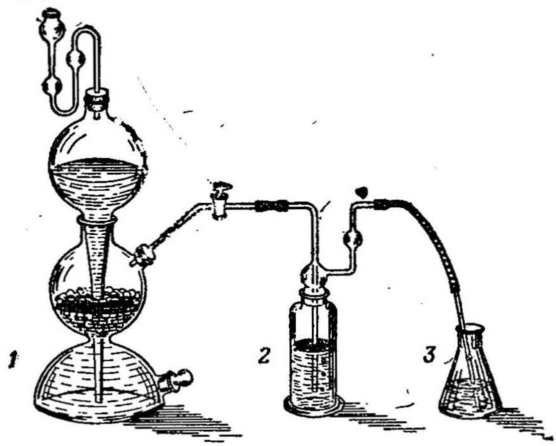
1. H_2S-டன் வினை: ஃபெரஸ் சல்பைடை ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி சோதனைச்சாலையில் ஹைட்ரஜன் சல்பைடு வழக்கமாக தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S \uparrow$$

இவ்வினைக்கு வெப்பப்படுத்துவது தேவையற்றதாயிருப்பதால் கிப் கருவியில் (படம் 36, 1) அல்லது அதைப் போன்ற தானியங்கு கருவியில் இவ்வினையை நிகழ்த்தலாம். வெளிப்படும் H_2S வினையில் தோன்றும் ஃபெரஸ் உப்பைக் ($FeCl_2$) கொண்ட திரவத் துளிகளும் சேர்ந்துவரும் என்பது நினைவு கூறத் தக்கது. இவ்வுப்பை நீக்க, வாயுவை தூய்மைப்படுத்த நீரைக்கொண்டுள்ள கழுவு சீசா 2 மூலம் வாயுவை செலுத்து.

நன்கு கழுவப்பட்ட கண்ணாடிக் குழாயை ஒரு ரப்பர் குழாயில் பொருத்தி, அதை கழுவு சீசாவுடன் இணைக்கவேண்டும்.

பகுப்பாய்வு செய்யவேண்டிய 'கரைசலுள்ள குடுவையில் கண்ணாடிக் குழாயை அமிழ்த்தவேண்டும்.



படம் 36. ஹைட்ரஜன் சல்பைடை தயாரித்தல்
1—கிப் கருவி ; 2—கழுவு சீசா ;
3—பகுப்பாய்விற்கான கரைசல் உள்ள குடுவை

சல்பைடுகள், H_2S ஆகியவற்றுடன் செய்யும் எல்லா செயல்முறைகளையும் புகை அறைப் பெட்டியில் அல்லது சிறப்பான "ஹைட்ரஜன் சல்பைடு" அறையில் செய்யவேண்டும். இதை சரிவர கவனிக்காவிட்டால் மிகுந்த சீர்கேடு விளையும்.

ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்வதில் மட்டும் கரைந்த ஹைட்ரஜன் சல்பைடு வினையில் பெரும்பங்கு வகிக்கிறது என்பதை மறக்கக்கூடாது. கழுவு சீசாவில் வெளிப் படும் ஹைட்ரஜன் சல்பைடு வாயுவின் குமிழிகளை எண்ணக்கூடிய அளவிற்கு வாயுவை மெதுவாக செலுத்தவேண்டும். இல்லை யென்றால் வாயுவின் பெரும்பகுதி கரைசலின் மூலம் பயனற்றதாக சென்று காற்றில் கலக்கிறது. ஹைட்ரஜன் சல்பைடுடன் வினையை முடித்த பின்னர் கருவியின் மூடியை திருகி மூடு.

இக் கருத்துகளை நன்கு நினைவில்கொண்டு தொகுதி IV எதிர் அயனிகளுடன் H_2S வினைப்படுவதை சோதனை மூலம் ஆராய்க.

சில்வர், லெட், மெர்குரி, காப்பர், பிஸ்மத் உப்புகளின் கரைசல்களுடன் H_2S வினைப்படும்போது Ag_2S, PbS, HgS, CuS, Bi_2S_3-கள் கருநிற வீழ்படிவுகளாக தோன்றுகின்றன : சான்ருக.*

$$2Ag^+ + H_2S = \downarrow Ag_2S + 2H^+$$

$$Cu^{++} + H_2S = \downarrow CuS + 2H^+$$

$$2Bi^{+++} + 3H_2S = \downarrow Bi_2S_3 + 6H^+$$

கேட்மியம் உப்புகளின் கரைசல்கள் தனிச் சிறப்புடைய பிரகாசமான மஞ்சள் நிற CdS-ஐ வீழ்படிவாக தருகின்றன. இது தோன்றுதல் பகுப்பாய்வில் Cd^{++} அயனிக்கான மிக முக்கிய சோதனையாகும் :

$$Cd^{++} + H_2S = \downarrow CdS + 2H^+$$

Hg_2^{++} அயனி Hg_2S-ஐ வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது, இது உடனே சிதைந்து HgS-ம் Hg-ம் தருகிறது :

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2S = \downarrow Hg_2S + 2HNO_3$$

$$Hg_2S = HgS + Hg$$

அயனிச் சமன்பாடு $Hg_2^{++} + H_2S = \downarrow HgS + \downarrow Hg + 2H^+$

முடிவில் கிடைக்கும் HgS, Hg கலவை கருப்பாயுள்ளது.

தொகுதி III சல்பைடுகளுக்கு மாருக தொகுதி IV சல்பைடுகள் நீர்த்த அமிலங்களில் (HCl, H_2SO_4) கரைவதில்லை, ஏனென்ருல் இவைகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள் மிகக் குறைவாயுள்ளன. கரைசலில் இவைகள் கொடுக்கும் H^+, S^{--} அயனிகளிடையே வினை ஏதும் இல்லை. (பகுதி 40) இருப்பினும் இவைகள் நீர்த்த HNO_3-இல் எளிதில் கரைகின்றன, இது S^{--} அயனிகளை தனி சல்பராக ஏற்றம் செய்கின்றன. சான்ருக,

$$3CuS + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + \downarrow 3S + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

அல்லது $3CuS + 2NO_3^- + 8H^+ = 3Cu^{++} + \downarrow 3S + 2NO\uparrow + 4H_2O$

* Pb^{++}, Hg^{++} அயனிகள் சிவந்த ($PbCl_2 \cdot PbS$) அல்லது வெண்மையான ($HgCl_2 \cdot 2HgS$) வீழ்படிவை முதலில் கொடுக்கும். இருப்பினும் H_2S-டன் மேலும் வினைப்படுத்திருல் அவைகள் கருநிற PbS, HgS வீழ்படிவுகளாக மாறுகின்றன.

சூடு செய்து இவ்வினையை நிகழ்த்தவேண்டும். வினையை தூண்ட சிறிது KNO_2 அல்லது $NaNO_2$-ஐ சேர்ப்பது நல்லது. நைட்ரஜன் ஆக்சைடுகள் தோன்றி வினைவேகமாற்றியாக செயல்படுகின்றன.

தொகுதி IV சல்பைடுகளில் மிகவும் கரையக்கூடியவைகளில் ஒன்றான CdS($SP = 3.6 \times 10^{-29}$) போதுமான அடர்வுள்ள HCl கரைசல்களிலும் HNO_3-யிலும் கரைகிறது. சான்றாக 1N HCl கணிசமான அளவு CdS சூடான நிலையில் கரைக்கிறது. CdS-இன் நிறம் CuS அல்லது Bi_2S_3 போன்றவற்றால் மறைக்கப்படும்போது Cd^{++}-ஐ Cu^{++}-லிருந்து பிரிக்க இதை பயன்படுத்தலாம்.

HCl-இல் CdS கரைவதற்கு காரணம் S^{--} அயனிகள் அமிலத்தினுடைய H^+ அயனிகளுடன் சேர்வது மட்டுமல்ல $[CdCl_4]^{--}$ அணைவு உண்டாவதுந்தான். இதனால் Cd^{++} அயனிச் செறிவு கணிசமாக குறைகிறது. பூரிதப்படுத்து முன்பு NH_4Cl-ஐ சேர்த்தால் CdS சுமாரான அமிலக் கரைசலிலிருந்து ($pH \approx 0.5$) வீழ்படிவடைவதில்லை என்பதால் இது நிரூபிக்கப்படுகிறது. 1N செறிவில் HCl முன்னிலையில் அல்லது அம்மோனியம் குளோரைடுடன் Cd அயனியும் H_2S-ம் வினைப்படும் பண்பைக் கொண்டு பகுப்பாய்வில் ஒன்றாக இருக்கும் கேட்மியத்தை காப்பரிலிருந்து பிரிக்கலாம்.

தொகுதி IV எதிர் அயனிகளைத் தொகுதி III, II, I ஆகியவற்றிலிருந்து பிரிக்கும்போதும் இப் பண்பு பயன்படுகிறது என்பது தெளிவாகிறது. ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்யும்போது கரைசலின் pH 0.5-க்கு குறையாமல் பார்த்துக்கொள்ள வேண்டும், இல்லையென்றால் Cd^{++} அயனி முழுவதும் கரைசலில் தங்கிவிடுவதால் அதை தவரவிட்டுவிட வேண்டியிருக்கும்.

இந்த எடுத்துக்காட்டு Cl^- அயனிகளின் அணைவு உண்டாக்கும் வினையால் பகுப்பாய்வில் ஏற்படும் சிக்கல்களையும் விளக்குகிறது. ஹைட்ரஜன் சல்பைடு முறை பகுப்பாய்வில் இது ஒரு நலனாகும்.

CdS-க்கு மாறாக சல்பைடுகளில் குறைவாகக் கரையும் மெர்க்குரிக் சல்பைடு ($SP = 4 \times 10^{-53}$) HCl, HNO_3 இரண்டிலும் கரைவதில்லை. திறன் மிகுந்த ஏற்றியான இராஜத் திராவகத்துடன் (1 கன அளவு HNO_3-ம் 3 கன அளவுகள் அடர் HCl-ம் அடங்கிய கலவை) சூடு செய்து இதைக் கரைக்கவேண்டும்:

$$3\,HgS + 2\,HNO_3 + 6\,HCl = 3\,HgCl_2 + \downarrow 3S + 4\,H_2O + 2\,NO\uparrow$$

இருப்பினும் KI கரைசலைச் சேர்த்து Hg^{++} அயனிகளை நிலைத் தன்மை மிகுந்த $[HgI_4]^{--}$ அணைவாக மாற்றி பிணைத்து விட்டால் HgS-ஐ HCl-இல் கரைத்துவிடலாம். அணைவின் $K_{நிலையில்லாமை} = 5 \times 10^{-31}$ சூடுபடுத்தும்போது நிகழும் வினையின் சமன்பாடு.

$$HgS + 2\,HCl + 4KI = K_2\,[HgI_4] + 2\,KCl + H_2S\uparrow$$

தொகுதி IV எதிர் அயனிகளை ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்வதற்கான நிபந்தனைகள்: (அ) பகுதி 39-இல் கூறியபடி, தொகுதி IV எதிர் அயனிகளை அமிலக் கரைசலில் வீழ்படிவடையச் செய்யவேண்டும்; இல்லையென்றால் சிங்க் சல்பைடின் கரைதிறன் பெருக்கத்திற்கு (1.2×10^{23}) மிகைப்பட்டு ZnS வீழ்படிவடைகிறது. இருப்பினும் கரைசலின் அமிலத் தன்மை மிகுதியாயிருக்கக்கூடாது, ஏனென்றால் அத்தறுவாயில் CdS $(SP = 3.6 \times 10^{-29})$ முழுமையாக வீழ்படிவடையாது. சில சமயங்களில் Cd^{++} அயனிகள் முழுவதும் கரைசலிலேயே தங்கிவிடும். தொகுதி IV எதிர் அயனிகள் ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடைவதற்கான மிகத் தகுந்த H^+ அயனி செறிவு சுமார் 0.3 கி. அயனி/லிட்டர்.

இத்தறுவாயில் தகுந்த நிறங்காட்டியால் (pH = 0.2 எல்லையுடைய மெத்தில் வயலட் போன்ற) pH-ஐ நிர்ணயிக்க முடியாது. இது ஏனென்றால் திறன் மிகுந்த அமிலக் கரைசல்கள் கணிசமான அளவு (தாங்கல்), தாங்கல் வினையை கொண்டுள்ளன, அதாவது இவைகள் pH-ஐ மெதுவாக மாற்றுகின்றன. சான்றாக கரைசலின் pH-ஐ 1-லிருந்து 0-க்கு குறைக்க ஒரு லிட்டர் கரைசலுக்கு 0.9 மோல் HCl-ஐ சேர்க்கவேண்டும். பயன்படுத்திய pH அளத்தலின் நுட்பத்தன்மை ஒரு pH அலகிற்குள் உள்ளது. எனவே pH-ஐ சரிசெய்ய தேவைப்படும் நுட்பத்தன்மையை இம்முறையால் பெறமுடியாது என்பது தெளிவாகிறது. இக்கரைசலை மெத்தில் வயலட்டுடன் வினைப்படுத்தி கிடைக்கும் நிறத்தை அதே சூழ்நிலையில் 0.3 N HCl-டன் கிடைக்கும் நிறத்துடன் ஒப்பிட்டு pH-ஐ சரியாக நிர்ணயிக்கலாம். ஆனால் மேற்கண்டதை விட இம்முறை அவ்வளவு நம்பத்தக்கதல்ல, இதை பயன்படுத்துவதில் திறமையும் தேவைப்படுகிறது.

(ஆ) H_2S-ஐ செலுத்து முன்பு கரைசலை ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தால் அமிலப்படுத்துவது நல்லது. நாம் H_2SO_4-ஐ

பயன்படுத்தினால் நாம் உட்புகுத்தும் SO_4^{--} அயனிகள் Ba^{++}, Sr^{++} (Ca^{++}) Pb^{++} ஆகியவற்றை அமிலத்தில் கரையாத சல்பேட்டுகளை வீழ்படிவடையச் செய்து பகுப்பாய்வை சிக்கலாக்கி விடும். நைட்ரிக் அமிலம் அதன் ஆக்சினேற்ற வினையால் தகுதி யற்றதாகிறது. குறிப்பாக HNO_3-இன் செறிவு அதிகமாயுள்ள போது S^{--} அயனிகள் ஏற்றமடைந்து சல்பர் உண்டாகியிருக்கும். முடிவாக அசிட்டிக் அமிலம் வீரியமற்றிருப்பதால் சிங்க் சல்பைடு உண்டாவதை தடுக்கும் அளவிற்கு H^+ அயனி செறிவை கொடுக் காது. இருப்பினும் HCl-ஐ பயன்படுத்துவதிலும் சில தீமைகள் உள்ளன. ஏனென்றால் Cl^- அயனி பல எதிர் அயனிகளுடன் அணைவுகளை உண்டாக்கி அவற்றின் செறிவை குறைக்கின்றன.

தொகுதி IV HCl முன்னிலையில் வீழ்படிவடைவதால் இதனுடைய முதல் உபதொகுதி H_2S-டன் வினைப்படுத்து முன்பே குளோரைடுகளாக வீழ்படிவடைகிறது, எனவே மற்ற எதிர் அயனிகளிலிருந்து பிரிக்கப்படுகிறது. குளோரைடு வீழ்படிவு தனியாக பகுப்பாயப்படுகிறது.

(இ) சூழ்ம சல்பைடு கரைசல்கள் உண்டாவதை தடுக்க வீழ்படிவடைதலை சூடான கரைசலில் நிகழ்த்தவேண்டும். இருப் பினும் H_2S (மற்ற வாயுக்களை போல்) உயர் வெப்பநிலைகளில் குறைவாக கரைகிறது. இதன் காரணமாக தொகுதி IV எதிர் அயனிகளை பிரிப்பது அவ்வளவு முழுமையாயிருக்காது. எனவே வீழ்படிவடைதலின் முடிவில் கரைசல் சம கன அளவு குளிர்ந்த வாலைவடி நீருடன் சேர்த்து மீண்டும் H_2S-ஆல் பூரிதப்படுத்த வேண்டும். இது கரைசலை குளிர்விப்பது மட்டுமல்லாமல் H^+ அயனி செறிவை குறைக்கிறது. இதனால் Cd^{++} வீழ்படி வடைவது மேலும் முழுமையாக ஆகும்.

(ஈ) வீழ்படிவடைந்த தொகுதி IV சல்பைடுகளை கரைச லுடன் தொடர்பு கொள்ளுமாறு வைத்திருந்தால் சிங்க் சல்பைடின் தாமதிக்கப்பட்ட வீழ்படிவடைதல் நிகழ்கிறது. எனவே Zn^{++} இழக்கப்படுவதை தவிர்க்க வடிகட்டுதலை நீண்ட நேரம் செய்யக்கூடாது.

2. HCl-டன் வினை : நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் (மேலும் குளோரைடுகளின் கரைசல்கள்) Ag^+, Hg_2^{++}, Pb^{++} அயனிகளுடன் AgCl, $HgCl_2$, $PbCl_2$ ஆகியவற்றை வெண்ணிற வீழ்படிவுகளாக கொடுக்கிறது. சான்றாக,

$$Ag^+ + Cl^- = \downarrow AgCl$$

$$Hg_2^{++} + 2Cl^- = \downarrow Hg_2Cl_2$$

மூன்று குளோரைடுகளையும் தயாரித்து அவற்றின் பண்புகளை ஆராய்க.

(அ) சோதனைக் குழாயை குலுக்கும்போது AgCl தோய்த லுற்று தயிர் போன்ற வெண்ணிற செதில்களாக மாறுகின்றன. இதை ஒளிபடும்படி வைத்திருந்தால் ஊதாவாக அல்லது கருப் பாகக்கூட (சிதைவடைவதால்) மாறும். வீரியமுள்ள அமிலத்தில் உப்பாக இருப்பதால் நீர்த்த அமிலங்களில் (HNO_3, H_2SO_4) சில்வர் குளோரைடு கரைவதில்லை. இது NH_4OH-இல் எளிதில் கரைகிறது. ஏனென்றால் Ag^+ அயனிகள் (வீழ்படிவிலிருந்து கரைசலுக்கு வந்தவை) $[Ag(NH_3)_2]^+$ அணைவு அயனிகளை கொடுக்கின்றன:

$$AgCl + 2\,NH_4\,OH \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]\,Cl + 2H_2O$$

இதன் விளைவாக கிடைக்கும் $[Ag(NH_3)_2]Cl$ கரைசலுக்கு HNO_3 போன்ற அமிலத்தை சேர்த்தால் அமிலத்தின் ஹைட் ரஜன் அயனிகள் NH^3 மூலக்கூறுகளுடன் சேர்ந்து இன்னும் அதிக நிலைத்தன்மை உடைய NH_4^+ அணைவு $[Ag[NH_3]_2]^+$-ஐ கொடுப் பதால் பிரிகை சமநிலை கலைக்கப்படுகிறது.

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

அம்மோனியா சேர்ந்த சில்வர் அணைவு பிரிகையால் Ag^+ அயனிகள் கரைசலில் தோன்றுகின்றன. இருப்பினும் $[Ag\,(NH_3)_2]\,Cl$-இன் முதல்படி பிரிகையால் தோன்றும் Cl^- அயனிகளை கரைசல் கொண்டிருப்பதால் AgCl-இன் கரை திறன் பெருக்கத்திற்கு மேம்படடப்பட்டு AgCl உப்பு வீழ்படிவடை கிறது. இவ்வினையின் மொத்த சமன்பாடு:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = \downarrow AgCl + 2NH_4NO_3$$

பகுப்பாய்வில் Hg_2Cl_2-லிருந்து AgCl-ஐ பிரிக்க NH_4OH-டன் வினைப்படுத்தப்படுகிறது. $[Ag(NH_3)_2]$ Cl கரைசலுடன் HNO_3-ஐ வினைப்படுத்தி Ag^+ கண்டறியப்படுகிறது. Ag^+ அயனி I^- அயனி யுடன் சேர்ந்து மிகவும் கரையாத AgI உப்பை கொடுக்கிறது என்ற கருத்தைக்கொண்டும் Ag^+-ஐ கண்டறியலாம். இந்த உப்பின் கரைதிறன் பெருக்கம் (1.5×10^{-16}) $[Ag(NH_3)_2]^+$

அணைவின் நிலையில்லாமை மாறிலியைவிட மிகக் குறைவாக ($K_{நிலையில்லமை} = 6.8 \times 10^{-8}$) உள்ளது. எனவே $[Ag(NH_3)_2]Cl$ கரைசலுக்கு KI-ஐ சேர்த்தால் AgI-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட அதிகமாக Ag^+ அயனிச்செறிவு போதுமாயுள்ளது. எனவே பிந்தியது வீழ்படிவடைகிறது (பகுதி 48) இதன் சமன்பாடு:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + KI + 2H_2O = \downarrow AgI + KCl + 2NH_4OH$$

அல்லது $[Ag(NH_3)_2]^+ + I^- + 2H_2O = \downarrow AgI + 2NH_4OH$

AgI வீழ்படிவின் நிறம் மஞ்சள். இது மிகையான KI-இல் $K[AgI_2]$ அணைவு உப்பு உண்டாவதால் கரைகிறது.

ஈதல் தொகுதிகளாயுள்ள Cl^- அயனிகளுடன் Ag^+ அயனி இதைப் போன்ற அணைவுகளை கொடுக்கிறது. எனவே AgCl செறிவு மிகுந்த HCl, குளோரைடு கரைசல்கள் ஆகியவற்றில் கணிசமான அளவு கரைகிறது. மிகையான HCl-டன் நிகழும் வினையின் சமன்பாடு கீழே தரப்பட்டுள்ளது.

$$AgCl + HCl = H[AgCl_2]$$

(ஆ) Hg_2Cl_2 வீழ்படிவு வெண்மையானது. AgCl-க்கு மாறாக இது NH_4OH வீழ்படிவில் கரைவதில்லை. ஆனால் கருப்பாகிறது. இத்தறுவாயில் ஓரிணைதிறன் மெர்க்குரியின் அமைன் பெறுதி முதலில் தோன்றுகிறது:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_4OH = [NH_2Hg_2]Cl + NH_4Cl + 2H_2O$$

இவ்வினையில் தோன்றும் மிக நுண்ணிய உலோக மெர்க்குரி கருப்பாயுள்ளது; வீழ்படிவு கருப்பாவதற்கான காரணத்தை இது விளக்குகிறது.

இது Hg_2^{++} அயனியின் மிக முக்கிய சோதனை. இதை பயன்படுத்தி Hg_2^{++}-ஐ கண்டறியலாம்.

(இ) $PbCl_2$ வீழ்படிவும் வெண்மையாயுள்ளது, சூடான நீரில் கரைகிறது (சோதித்துப் பார்). Hg_2Cl_2-ஐ AgCl-லிருந்து பிரிக்க இக்கருத்து பயன்படுகிறது. குளிர்ந்த நீரில் கூட லெட் குளோரைடு கணிசமான அளவு கரைகிறது (11 கி/லிட்டர் அறை வெப்ப நிலையில்). எனவே HCl-ஆல் Pb^{++} அயனிகள்

முழுமையாக வீழ்படிவடைவதில்லை; கரைசலில் எஞ்சியுள்ள பகுதி தொகுதி IV-இன் இரண்டாவது உபதொகுதி எதிர் அயனிகளுடன் PbS தொடர்ந்தாற்போல் வீழ்படிவடைகிறது.

67. Ag^+ எதிர் அயனியின் வினைகள்

நீர்க் கரைசலில் Ag^+ எதிர் அயனி நிறமற்றதாயுள்ளது.

1. கடுங்காரங்கள், NaOH, KOH. இவைகள் Ag^+ அயனிகளுடன் Ag_2O-ஐ பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன. முதலில் தோன்றிய நிலைத்தன்மையற்ற சில்வர் ஹைட்ராக்சைடு சிதைவதால் இது தோன்றுகிறது:

$$2AgNO_3+2NaOH=2AgOH+2NaNO_3$$

$$2AgOH=\downarrow Ag_2O+H_2O$$

இவ்வீழ்படிவு NH_4OH-இல் கரைந்து சில்வர் அம்மைன் அணைவை கொடுக்கிறது.

$$Ag_2O+4NH_4OH=2\,[Ag(NH_3)_2]OH+3H_2O$$

NH_4OH சில்வர் உப்புகளின் கரைசல்களிலிருந்து Ag_2O-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. ஆனால் இந்த வீழ்படிவு மிகையான வினைப்பொருளில் உடனே கரைகிறது.

2. பொட்டாசியம் குரோமேட், K_2CrO_4. இது Ag^+-டன் செங்கல் சிவப்பு நிற வீழ்படிவாக Ag_2CrO_4-ஐ கொடுக்கிறது:

$$2Ag^++CrO_4^{--}=\downarrow Ag_2CrO_4$$

இந்த வீழ்படிவு HNO_3, NH_4OH இரண்டிலும் கரைகிறது. ஆனால் CH_3COOH-இல் குறைவாகத்தான் கரைகிறது.

3. டைசோடியம் ஹைட்ரஜன்பாஸ்பேட், Na_2HPO_4 மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக Ag_3PO_4-ஐ Ag^+ அயனிகளுடன் கொடுக்கிறது. இந்த வீழ்படிவு HNO_3, NH_4OH இரண்டிலும் கரைகிறது.

$$3Ag^++2HPO_4^{--}=\downarrow Ag_3PO_4+H_2PO_4^-$$

இவ்வினையை Ba^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}-இன் ஒத்த வினையுடன் ஒப்பிட்டால் அமில உப்புகள் தோன்றுவதை (வீழ்படிவடைவதை) அறியலாம். சான்றாக, $Ba^{++} + HPO_4^{--} = \downarrow BaHPO_4$.

இவ்வேறுபாடு முதலில் புதுமையாகத் தோன்றலாம். இந்த சேர்மங்களின் கரைதிறனிலுள்ள வேறுபாடுகளில்தான் காரணம் அடங்கியுள்ளது. சில்வர் உப்புகளில் மிகவும் குறைவாக கரைவது Ag_3PO_4 நடுநிலை உப்பு. எனவே Na_2HPO_4* கரைசலில் PO_4^{---} அயனிச் செறிவு குறைவாயிருந்தபோதிலும் Ag_3PO_4-இன் கரைதிறன் பெருக்கம் முதலில் எட்டப்படுகிறது, இவ்வுப்பு வீழ்படிவடைகிறது.** மாறாக பேரியம், ஸ்டிரான்ஷியம், கால்சியம் உப்புகளை ஆராய்ந்தால் அவைகள் அமில உப்புகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள் முதலில் எட்டப்படுகிறது. எனவே பிந்தியவை தோன்றுகின்றன.

4. புரோமைடுகள் அயோடைடுகளின் கரைசல்கள் (Br^-, I^- அயனிகள்): Ag^+ அயனிகளை உடைய கரைசல்களிலிருந்து வெளிர் மஞ்சள் நிற AgBr-யும் AgI-யும் வீழ்படிவடையச் செய்கின்றன.

$$Ag^+ + Br^- = \downarrow AgBr \ (SP = 7.7 \times 10^{-13})$$

$$Ag^+ + I^- = \downarrow AgI \ (SP = 1.5 \times 10^{-16})$$

சில்வர் குளோரைடிற்கு மாறாக ($SP = 1.56 \times 10^{-10}$) சில்வர் அயோடைடு NH_4OH-இல் கரைவதில்லை (இதை சோதித்துப் பார்). இதில் சில்வர் குளோரைடு இலேசாகக் கரைகிறது. NH_4OH-டன் இவ்விதம் மாறுபட்ட முறையில் வினைபடுவதற்கான காரணம் அவைகளின் மாறுபட்ட கரைதிறன் பெருக்கங்கள்தான்.

இருப்பினும் KCN-இல் அல்லது $Na_2S_2O_3$-இல் AgBr, AgI ஆகியவற்றை கரைக்கலாம். இவைகள் $[Ag(CN)_2]^-$ ($K_{\text{நிலையில்லாமை}} = 1 \times 10^{-21}$) $[Ag(S_2O_3)]^-$ ($K_{\text{நிலையில்லாமை}} = 1 \times 10^{-13}$) கொடுக்கும் அணைவுகள் $[Ag(NH_3)_2]^+$-ஐ விட ($K_{\text{நிலையில்லாமை}} = 6.8 \times 10^{-8}$)*** குறைவாக சிதைகின்றன.

---

* HPO_4^{--} நேர் அயனி மிகக் குறைவாக தொடர்ந்தாற்போல் சிதைவதால் PO_4^{---} அயனி தோன்றுகிறது.

** தொகுதி III எதிர் அயனிகளை Na_2HPO_4-ம் நடுநிலை உப்புகளாக வீழ்படிவடையச் செய்யலாம் என்பது நினைவுக்கு வரலாம்.

*** வினைப்பொருள் மிகவும் மிகையாயிருந்தால்தான் $Na_2S_2O_3$-இல் AgI கரைகிறது.

5. Ag^+ அயனிகள் உலோக வெள்ளியாக ஒடுங்குதல்: Ag^+ அயனியின் நியம ஏற்ற மின்னழுத்தம் ஒப்பீட்டடிப்படையில் அதிகமாயுள்ளது (E_0=0.81 V). எனவே பல்வேறு ஒடுக்கிகள் இதை உலோக வெள்ளியாக ஒடுக்கக்கூடும்.

(அ) ஃபார்மால்டிஹைடால் ஒடுக்குதல், HCOH: ஒரு சோதனைக் குழாயை குரோமிக் கலவையால் கழுவி பின்னர் நீரினால் கழுவி எண்ணெய் பசையை நீக்கு. இதனுள் ஒரு சில சொட்டுகள் வெள்ளி உப்புகரைசலை வைத்து 10 சொட்டுகள் நீருடன் விளாவு. 8–10 சொட்டுகள் 2N NH_4OH கரைசலை சேர்த்து ஒரு சில சொட்டுகள் நீர்த்த ஃபார்மால்டிஹைடு கரைசலை (ஃபார்மலின்) சேர். இச்சோதனைக் குழாயை சூடான நீரில் வைத்தால் குழாயின் சுவரில் வெள்ளி உலோகம் பளபளப்பான கண்ணாடி போன்று படிகிறது:

$$Ag_2O+HCOH=\downarrow 2Ag+HCOOH$$

(ஆ) Mn^{++} அயனிகளால் ஒடுக்கம்: முன்பே இவ்வினையை Mn^{++}-க்கான சொட்டு சோதனையாக பயன்படுத்தினோம். (பகுதி 56, 7).

சமன்பாடு

$$2AgCl+Mn^{++}+4OH^-=\downarrow 2Ag+2Cl^-+\downarrow MnO(OH)_2+H_2O$$

இவ்வினையை Ag^+-க்கான சொட்டுச் சோதனைக்கும் பயன் படுத்தலாம்.

இந்நோக்கத்திற்காக இது பின்வருமாறு மாற்றியமைக்கப் பட்டுள்ளது. சில்வர் உப்புகரைசலுக்குப் பதில் அறியவேண்டிய கரைசலை ஒரு சொட்டு எடுத்துக்கொண்டு Mn^{++}-ஐ ஒரு சொட்டு $Mn(NO_3)_2$ கரைசலாக சேர். காரத்துடன் உடனே கருப்பு நிறம் தோன்றினால் Ag^+ அயனிகள் உள்ளன என்று பொருள். *

இச்சோதனையால் 2µg Ag^+-ஐ கண்டறியலாம், விளாவுதல் எல்லை 1:25000

6. நுண்படிக ஆய்வு சோதனை: அறியவேண்டிய கரைசல் ஒரு சொட்டை அசிட்டிக் அமிலத்துடன் அமிலப்படுத்தி ஒருசிறு

* Mn^{++} வளி மண்டல ஆக்சிஜனால் $MnO(OH)_2$-ஆக மாறுவதால் மெதுவாக கறுப்பாகிறது.

$K_2Cr_2O_7$ படிகத்தைச் சேர். செம்பழுப்பு அல்லது ஆரஞ்சு நிற $Ag_2Cr_2O_7$ பெரிய படிகங்களாக தோன்றுகிறது. (படம் 30 பார்) அறியத்தக்க குறைந்தபட்ச அளவு 0.15 μg, விளாவுதல் எல்லை 1:6600. லெட் உப்புகளும் பொட்டாசியம் குரோமேட்டுடன் வீழ்படிவைக் கொடுக்கின்றன. இருப்பினும் $PbCrO_4$ படிகங்களை $Ag_2Cr_2O_7$-லிருந்து எளிதில் பிரித்தறியலாம், ஏனென்றால் முந்தியவை சிறியவைகளாகவும் மஞ்சளாகவும் உள்ளன. பிந்தியவை ஆரஞ்சு நிறமாகவும் உள்ளன. மெர்க்குரி உப்புகள் குறுக்கிடுகின்றன.

7. பைரோகலால் (Pyrogallol)* இதை திண்ம சில்வர் உப்புகளுடன் அரைத்தால் அவைகள் உலோக சில்வராக ஒடுக்கமடைந்து கலவை கறுப்பாக மாறுகிறது. இச்சோதனையை ஆராய ஒரு கிண்ணத்தில் 1-2 சொட்டுகள் $AgNO_3$ கரைசலை உலர்த்தும் வரை ஆவியாக்கி, குளிரவைத்து, உலர்ந்த திண்மத்தை ஒரு சில படிகங்கள் திண்ம பைரோகலாலுடன் அரைக்கவும்.

Ag^+-க்கான சோதனையில் மெர்க்குரி தவிர தொகுதி IV-இன் மற்ற எதிர் அயனிகள் குறுக்கிடுவதில்லை. மெர்குரி நைட்ரேட்டாக இருந்தால்தான் மெர்குரி குறுக்கிடுகிறது.

68. Pb^{++} எதிர் அயனியின் வினைகள்

நீர்க் கரைசல்களில் Pb^{++} அயனி நிறமற்றதாயுள்ளது.

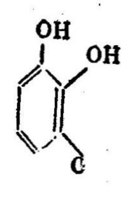
1. காரங்கள் ($NaOH$, KOH, NH_4OH), $Pb(OH)_2$ வெண்ணிற வீழ்படிவை Pb^{++} அயனியுடன் கொடுக்கின்றன. இவ்வீழ்படிவு அமிலங்களிலும் வீரியமிக்க காரங்களிலும் கரைகிறது :

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH$$

$$= 2NaNO_3 + \downarrow Pb(OH)_2 \text{ (இல்லையென்றால் } H_2PbO_2)$$

$$H_2PbO_2 + 2NaOH = Na_2PbO_2 + 2H_2O$$

** பைரோகலாலின் வாய்பாடு



Na_2PbO_2 என்பது சோடியம் பிளம்பைட். $Pb(OH)_2$ வீழ்படிவு அம்மோனியாவில் கரையாது.

2. சல்பூரிக் அமிலமும் கரையும் சல்பேட்டுகளும் (SO_4^{--} அயனிகள்): Pb^{++}-ஐ வெண்ணிற லெட் சல்பேட்டாக வீழ்படிவடையச் செய்கின்றன.

$$Pb^{++}+SO_4^{--}=\downarrow PbSO_4$$

கடுங்காரங்களின் கரைசல்களுடன் இவ்வீழ்படிவை சூடுசெய்தால் பிளம்பைட்கள் உண்டாவதால் கரைகிறது, சான்றாக:

$$PbSO_4+4KOH=K_2PbO_2+K_2SO_4+2H_2O$$

CH_3COONH_4-இன் அடர் கரைசலுடன் (30%) $PbSO_4$-ஐ சூடு செய்தாலும் $(CH_3COO)Pb^+$ அயனிகள் தோன்றுவதால் வீழ்படிவு கரைகிறது. கரைசலில் CH_3COO^- அயனிகள் இருப்பதால் $(CH_3COO)Pb^+$ சிறிதளவுதான் பிரிகை அடைகிறது.

HCl, HNO_3 அமிலங்களும் $PbSO_4$-இன் கரைதிறனை கணிசமான அளவு உயர்த்துகின்றன. இது ஏனென்றால் SO_4^{--} அயனிகள் (கரைசலில் லெட் சல்பேட்டு கொடுத்தவை) H^+ அயனிகளுடன் சேர்ந்து HSO_4^- நேர் அயனிகளை கொடுக்கின்றன. மிகையான H^+ அயனிகள் இருப்பதால் இவற்றின் பிரிகை குறைக்கப்படுகிறது:

$$\begin{array}{l} PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{++} + SO_4^{--} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad + \\ HNO_3 \longrightarrow NO_3^- + H^+ \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \downarrow\uparrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad HSO_4^- \end{array}$$

இவ்வினைக்கான மூலக்கூறு முறை சமன்பாடு*

$$2PbSO_4+2HNO_3=Pb_2(HSO_4)_2+Pb(NO_3)_2$$

Pb^{++}-ஐ முழுமையாக $PbSO_4$-ஆக கரைசலிலிருந்து பிரிக்க மேற்கூறப்பட்ட அமிலங்களை நீக்கவேண்டும் என்பது தெளிவாகிறது.

---

* $BaSO_4$ அமிலங்களால் குறிப்பிடத்தக்க அளவு கரைவதில்லை, ஏனென்றால் இதன் கரைதிறன் பெருக்கம் $PbSO_4$-னுடையதைவிட மிகக் குறைவாயுள்ளது.

3. பொட்டாசியம் குரோமேட்டும், K_2CrO_4 , டைகுரோமேட்டும் $K_2Cr_2O_7$: மிகவும் கரையாத லெட் குரோமேட்டை ($SP = 1.77 \times 10^{-14}$) மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன.

$$Pb^{++} + CrO_4^{--} = \downarrow PbCrO_4$$

$$2Pb^{++} + Cr_2O_7^{--} + H_2O = \downarrow 2PbCrO_4 + 2H^+$$

இவ்வீழ்படிவு கடுங்காரங்களில் எளிதில் கரைகின்றன நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தில் அவ்வளவு எளிதில் கரைவதில்லை. அம்மோனியாவிலும் அசிட்டிக் அமிலத்திலும் இது கிட்டத்தட்ட கரைவதில்லை எனலாம். Pb^{++} அயனியின் முக்கியமான வினைகளில் இது ஒன்றாகும்.

4. பொட்டாசியம் அயோடைடு, KI: இது Pb^{++}-டன் மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக PbI_2-ஐ கொடுக்கிறது:

$$Pb^{++} + 2I^- = \downarrow PbI_2$$

வீழ்படிவு தோன்றிய பின், சிறிது நீரையும் $2N\,CH_3COOH$ கரைசலையும் சேர்த்து சூடு செய்; இந்த வீழ்படிவு கரைகிறது. சோதனைக் குழாயை குளிர்ந்த நீரில் அமிழ்த்தி குளிரவைக்கும் போது PbI_2 தங்கம் போன்ற பளபளப்பான படிகங்களாக தோன்றுகிறது. Pb^{++}-னுடைய தனிச் சிறப்பான இவ்வினை பகுப்பாய்வு வினைகளில் விந்தையான ஒன்று.

5. டைசோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட், Na_2HPO_4: இது $Pb_3(PO_4)_2$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. இது நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்திலும் அசிட்டிக் அமிலத்திலும் சிறிது சிரமத்துடன் கரைகிறது. இக்கருத்தை பயன்படுத்தி சிலவேளைகளில் தொகுதிகள் III, II, I எதிர் அயனிகளிலிருந்து PO_4^{---}ஐ பிரிக்க முடிகிறது. சமன்பாடு

$$3Pb^{++} + 4HPO_4^{--} = \downarrow Pb_3(PO_4)_2 + 2H_2PO_4^-$$

இந்த வீழ்படிவு காரங்களிலும் $2N\,HNO_3$ கரைசலிலும் கரைகிறது.

6. பென்சிடின் பொட்டுச் சோதனை: வடிதாள் துண்டு ஒன்றை 3% அம்மோனியா சேர்ந்த H_2O_2 கரைசலில் நனைத்து அந்த ஈரமான பொட்டில் Pb^{++}-க்கு ஆராயவேண்டிய கரைசலை ஒரு

சொட்டு வை. இந்த தாளை கொதிக்கும் நீரின் மேல் ஆவியில் பிடி. லெட் ஹைட்ராக்சைடு (லெட் உப்பு NH_4OH-டன் வினைப்படுவதால் தோன்றியது) ஹைட்ரஜன் பெராக்சைட்டால் ஏற்றமடைந்து பழுப்பு நிற லெட் டைஆக்சைடை கொடுக்கிறது :

$$Pb(OH)_2+H_2O_2=PbO_2+2H_2O$$

அதே சமயத்தில் மிகையான H_2O_2 சிதைவடைகிறது.

தாளின் ஈரமான பொட்டை ஒரு சொட்டு பென்சிடீன் அசிட்டேட் கரைசலுடன் வினைப்படுத்தினால் வினைப்பொருள் PbO_2-ஆல் ஏற்றமடைகிறது, பொட்டு நீலமாகிறது. இச் சோதனை 1.5 μg Pb^{++}-ஐ கண்டறிகிறது. இதன் விளாவுதல் எல்லை 1:33000.

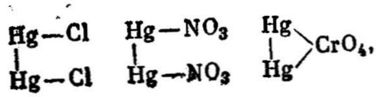
7. நுண்படிக ஆய்வு சோதனை : Pb^{++}-க்கு சோதனை செய்ய வேண்டிய கரைசல் ஒரு சொட்டையும் 1% காப்பர் அசிட்டேட் கரைசல் ஒரு சொட்டையும் ஒரு கண்ணாடித் தட்டின்மீது கலந்து உலரும் வரை ஆவியாக்கு. இந்த உலர்ந்த திண்மத்தை குளிர வைத்து CH_3COONH_4-ம் KNO_2-ம் 50% அசிட்டிக் அமிலத்தில் உள்ள அடர் கரைசல் ஒரு சொட்டை சேர்க்கவும். கருப்பு நிற கன சதுர $K_2 Pb[Cu(NO_2)_6]$ படிகங்கள் தோன்றுகின்றன. (படம் 6 பார்). இது Pb^{++} அயனிக்கான மிகத் தனிச் சிறப்பான நுண்படிக ஆய்வு வினை. கண்டறியத்தக்க குறைந்தபட்சம் 0.03 μg Pb^{++}; விளாவுதல் எல்லை 1:33,000.

69. மெர்க்குரி எதிர் அயனிகளின் வினைகள்

மெர்க்குரி இரண்டு வரிசை உப்புகளை கொடுக்கிறது. அவைகள் பின்வருவன, மெர்க்குரஸ் மேலும் மெர்க்குரிக். மெர்க்குரிக் உப்புகளின் கரைசல்கள் ஈரிணைதிறன் Hg^{++} எதிர் அயனிகளை கொண்டுள்ளன. ஆனால் மெர்க்குரஸ் உப்புகளின் கரைசல்களில் மின்வேதி ரீதியாக ஓரிணைதிறனுள்ள (இரண்டு நேர்மின்னேற்றங்களும் இரண்டு Hg அணுக்களும் இந்த அயனியில் இருப்பதால்) Hg_2^{++} எதிர் அயனிகள் உள்ளன.

இருப்பினும் மெர்க்குரஸ் உப்புகள் தோன்றும்போது மெர்க்குரி அணுக்கள் ஒன்றோடொன்றும் அமில உறுப்புகளுடனும் சேர்கின்றன என எண்ணினால் Hg_2^{++} அயனியிலும் மெர்க்குரியின்

இணைதிறன் இரண்டு என்று முடிவு செய்யலாம். இதை பின்வரும் அமைப்பு வாய்பாடால் விளக்கலாம்.



முதலியன

மெர்க்குரி உப்புகள் நச்சுத்தன்மை உள்ளவை. நீர்க் கரைசல்களில் மெர்க்குரி அயனி நிறமற்றதாயுள்ளன.

Hg_2^{++} எதிா அயனியின் வினைகள்

1. காரங்கள் (NaOH, KOH) கருப்பு நிற மெர்க்குரஸ் ஆக்சைடை வீழ்படிவடையச் செய்கின்றன:

$$Hg_2(NO_3)_2+2NaOH = \downarrow Hg_2O+H_2O+2NaNO_3$$

Hg_2^{++}-க்கான மிக முக்கிய பண்பறி சோதனையான அம்மோனியாவுடன் வினைப்படுத்துவது பகுதி 66-இல் விவரிக்கப்பட்டுள்ளது.

2. பொட்டாசியம் அயோடைடு, KI, பச்சைநிற வீழ்படிவாக Hg_2I_2-ஐ கொடுக்கிறது:

$$Hg_2^{++}+2I^- = \downarrow Hg_2 I_2$$

3. பொட்டாசியம் குரோமேட், K_2CrO_4 காரங்களிலும், நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்திலும் கரையாத Hg_2CrO_4-ஐ சிவப்பு நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது:

$$Hg^{++}+CrO_4^{--} = \downarrow Hg_2CrO_4$$

4. Hg_2^{++} உலோக மெர்க்குரியாக ஒடுங்குதல்:
(அ) மெர்க்குரஸ் உப்புகரைசலுக்கு மிகையான $SnCl_2$-ஐ சேர்த்தால் Hg_2Cl_2 வெண்ணிற வீழ்படிவாக கிடைக்கிறது; இது உலோக மெர்க்குரியாக ஒடுங்குவதால் சாம்பல் நிறமாக மாறுகிறது.

$$Hg_2(NO_3)_2 + SnCl_2 = \downarrow Hg_2Cl_2 + Sn(NO_3)_2$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = \downarrow 2Hg + SnCl_4$$

(ஆ) பளபளப்பான ஒரு காப்பர் தட்டின்மீது (அல்லது நாணயம்) ஒரு சொட்டு $Hg_2(NO_3)_2$ கரைசலை வைத்திருந்தால் காப்பர்மீது சாம்பல் வண்ண பொட்டாக உலோக மெர்க்குரி தோன்றுகிறது:

$$Hg_2(NO_3)_2 + Cu = Cu(NO_3)_2 + \downarrow 2Hg$$

கரைசலை நீரினால் கழுவி நீக்கி பொட்டை துணியால் அல்லது வடிதாளால் தேய்த்தால் பளபளப்பாகிறது.

Hg^{++} எதிர் அயனியின் வினைகள்

1. கடுங்காரங்கள், NaOH, KOH, மெர்க்குரிக் உப்பு களுடன் HgO-ஐ மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன. மெர்க்குரிக் ஹைட்ராக்சைடு நிலைத்தன்மை அற்றது என்பது இங்கு கவனிக்கத்தக்கது (Ag^+-டன் ஒப்பிடு):

$$Hg^{++} + 2OH^- = Hg(OH)_2$$

$$Hg(OH)_2 = \downarrow HgO + H_2O$$

2. அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு, NH_4OH, வெண்ணிற வீழ்படிவாக அம்மனோகார சேர்மங்களை கொடுக்கிறது. சான்றாக,

$$HgCl_2 + 2NH_4OH = \downarrow [NH_2Hg]Cl + NH_4Cl + 2H_2O$$

வீழ்படிவுகள் அமிலங்களில் கரைகின்றன.

3. பொட்டாசியம் அயோடைடு, KI, Hg^{++}-டன் HgI_2-ஐ ஆரஞ்சு சிவப்பு நிற வீழ்படிவை கொடுக்கிறது:

$$Hg^{++} + 2KI = \downarrow HgI_2 + 2K^+$$

மிகவும் நிலைத்தன்மையுள்ள அணைவு அயனி $[HgI_4]^{--}$ ($K_{\text{நிலையில்லாமை}} = 5 \times 10^{-31}$) தோன்றுவதால் இவ்வீழ்படிவு மிகையான வினைப்பொருளில் கரைகிறது:

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

முடிவில் கிடைக்கும் கரைசலுக்கு ஒரு சொட்டு NH_4OH கரைசலை அல்லது அம்மோனியம் உப்பும் அடர் காரக் கரைசலும் கூடியதை சேர்த்தால் ஆக்சிமெர்க்குரி அம்மோனியம்அயோடைடு தனிச்சிறப்புள்ள செம்பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது. சான்றாக,

$$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH = \downarrow \left[O \begin{matrix} Hg \\ \langle \quad \rangle \\ Hg \end{matrix} NH_2 \right] I + KCl + 7KI + 3H_2O$$

இவ்வினையை NH_4^+-ஐ கண்டறிவதில் நெஸ்லர் வினை என்ற பெயரில் முன்பே பயன்படுத்தியுள்ளோம். இதை Hg^{++} அயனி கண்டறிவதற்கும் பயன்படுத்தலாம்.

4. பொட்டாசியம் குரோமேட், K_2CrO_4 மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக $HgCrO_4$-ஐ கொடுக்கிறது. இதை வைத்திருந்தால் சிவப்பாகிறது (கார உப்பு தோன்றுவதால் போலும்).

5. Hg^{++} ஒடுக்கமடைந்து Hg_2^{++}-ம் மெர்க்குரி உலோகத்தையும் கொடுத்தல்: (அ) மெர்க்குரிக் உப்புகளின் கரைசல்களுடன் $SnCl_2$ வினைப்பட்டு Hg_2Cl_2-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. இது மிகையான ஸ்டேன்னஸ் குளோரைடால் உலோக மெர்க்குரியாக ஒடுங்குவதால் சீராக சாம்பல் நிறத்தை அடைகிறது. இவ் வினையை பின்வரும் சமன்பாடுகளால் குறிப்பிடலாம்.

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = \downarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4$$

(ஆ) உலோக காப்பர் Hg_2^{++}, Hg^{++} இரண்டுடனும் ஒத்த விளைவுகளை ஏற்படுத்துகிறது.

$$Hg^{++} + Cu = \downarrow Hg + Cu^{++}$$

மின்னழுத்த வரிசையில் மெர்க்குரிக்கு இடதுபுறமுள்ள மற்ற பல உலோகங்களும் இதே மாதிரியே வினைப்படுகின்றன.

6. டைபெனில் கார்பசைடு* மெர்க்குரிக் உப்புகளுடன் இயைபு அறியப்படாத கருஞ்சிவப்பு அல்லது நீல நிற வீழ்படிவுகளை கொடுக்கிறது. அமிலத்தன்மையை அதிகரிக்கும் போது இவ்வினையின் நுட்பத் தன்மை குறைகிறது.

மற்ற கன உலோகங்களின் எதிர் அயனிகள் (Cu^{++}, Fe^{+++}, Co^{++} முதலியன) நடுநிலையான அல்லது அசிட்டிக் அமிலக் கரைசல்களில் டைபெனில் கார்பசைடுடன் நிறமுள்ள சேர்மங்களை கொடுக்கின்றன. ஆனால் இவ்வினை 0.2 மோல் HNO_3/லிட்டர் உள்ள கரைசலில் Hg^{++}-க்கு சிறப்பானதாயுள்ளது (குரோமேட்டுகளும், மாலிப்டேட்டுகளும்இல்லாதிருக்கவேண்டும்). கண்டறியத்தக்க குறைந்தபட்சம் 0.04 $\mu g Hg^{++}$. விளாவுதல் எல்லை 1:25,000.

70. Cu^{++} எதிர் அயனியின் வினைகள்

குப்ரிக் உப்புகளின் கரைசல்கள் நீலமாக அல்லது பச்சையாக உள்ளன.

1. கடுங்காரங்கள், NaOH-ம் KOH-ம் Cu^{++} அயனியுடன் $Cu(OH)_2$-ஐ வெளிர் நீல நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன. இதை சூடு செய்யும்போது CuO தோன்றுவதன் காரணமாக கருப்பாக மாறுகிறது.

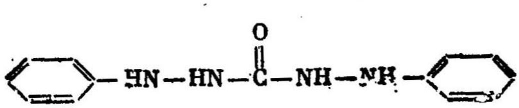
$$Cu^{++} + 2OH^- = \downarrow Cu(OH)_2$$

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

குப்ரிக் ஹைட்ராக்சைடு வீரியமற்ற ஈரியல்புடையது. எனவே மிகையான KOH-இல் அல்லது NaOH-இல் (சிறப்பாக சூடு செய்யும்போது) அரைகுறையாக கரைகிறது, குப்ரைட்கள் தோன்றுகின்றன.

Cu^{++} அயனி கிளிசரால், டார்ட்டாரிக் அமிலம், சிட்ரிக் அமிலம் மற்றும் ஹைட்ராக்சில் தொகுதியுள்ள சில கரிம சேர்மங்களுடன் காரங்களால் வீழ்படிவடையாத நீல நிற அணைவுச் சேர்மங்களை கொடுக்கிறது. இதை சோதனையால் நிரூபிக்க குப்ரிக்

* இதன் வாய்பாடு



உப்புகரைசலுக்கு கிளிசரால் அல்லது டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை சேர்த்து கடுங்காரத்தையும் தொடர்ந்து சேர்க்கவேண்டும்.

2. அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு, NH_4OH: காப்பர் உப்பு கரைசலுடன் $Cu(OH)_2SO_4$ போன்ற பச்சை நிற கார உப்பை வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. இவ்வினையில் NH_4OH-ஐ சிறிது சிறிதாக சேர்க்கவேண்டும். இந்த கார உப்புகள் மிகையான வினைப்பொருளில் எளிதில் கரைகின்றன. இக்கரைசல் ஆழ்ந்த நீல நிறமுள்ள காப்பர் அம்மைன் அணைவை கொண்டுள்ளது.

Cu^{++} அயனியின் தனிச் சிறப்பான இவ்வினையை பின்வரும் அயனிச் சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$2Cu^{++}+SO_4^{--}+2NH_4OH = \downarrow Cu(OH)_2SO_4+2NH_4^+$$

$$(CuOH)_2SO_4+8NH_4OH$$
$$=2\,[Cu(NH_3)_4]^{++}+SO_4^{--}+2OH^-+8H_2O$$

இதை அமிலப்படுத்தினால் அம்மைன் அணைவு சிதைவடைகிறது; NH_3 மூலக்கூறுகள் H^+ அயனிகளுடன் சேர்ந்து நிலைத் தன்மை மிகுந்த NH_4^+ அணைவை (Ag^+-இன் இதையொத்த வினையுடன் ஒப்பிடு) கொடுக்கின்றன. இதனால் ஆழ்ந்த நீலமுள்ள கரைசல் வெளிர் நீலமாகிறது (Cu^{++} அயனியின் நிறம்). கரைசலில் Cu^{++} அயனி செறிவு CuS-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்தை மேம்படும் அளவிற்கு இருப்பதால் $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ அணைவு H_2S-ஆல் சிதைவடைந்து CuS-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்கிறது.

3. பொட்டாசியம் ஃபெரோசயனைடு, $K_4Fe(CN)_6$: குப்ரிக் அயனியுடன் (Cu^{++}) காப்பர் ஃபெரோசயனைடை செம்பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது :

$$2Cu^{++}+[Fe(CN)_6]^{==} = \downarrow Cu_2[Fe(CN)_6]$$

இவ்வீழ்படிவு நீர்த்த அமிலங்களில் கரைவதில்லை. ஆனால் அம்மோனியாவில் கரைகிறது (அணைவுச் சேர்மத்தை கொடுக்க). இது காரங்களால் சிதைவடைகிறது.

$$Cu_2[Fe(CN)_6]+4OH^- = \downarrow 2Cu(OH)_2+[Fe(CN)_6]^{==}$$

இவ்வினை NH_4OH வினையைவிட நுட்பமானது.

4. சோடியம் தயோசல்பேட், $Na_2S_2O_3$, அமிலப்படுத்தப்பட்ட காப்பர் உப்புடன் அணைவு உப்பை கொடுப்பதால் நிறத்தை நீக்கு

கிறது. இக்கரைசலை சூடுசெய்தால் ஆழ்ந்த பழுப்பு நிற Cu_2S சல்பர் கலவை வீழ்படிவடைகிறது. இவ்வினையை சமன் பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$2Cu^{++}+2S_2O_3^{--}+2H_2O=\downarrow Cu_2S+\downarrow S+4H^{+}+2SO_4^{--}$$

அமிலக் கரைசலில் Cd^{++} அயனி $Na_2S_2O_3$-டன் சல்பைடு வீழ்படிவை கொடுப்பதில்லை. எனவே Cd^{++}-லிருந்து Cu^{++}-ஐ பிரிக்க இவ்வினையை பயன்படுத்தலாம்.

5. உலோக அலுமினியம், இரும்பு, சிங்க் ஆகியவை Cu^{++} அயனியை காப்பர் உலோகமாக ஒடுக்குகின்றன. இது சிவப்பு நிற பஞ்சு போன்ற பொருளாக தோன்றுகிறது. சான்றாக,

$$3Cu^{++}+2Al=\downarrow 3Cu+2Al^{+++}$$

Cd^{++}-லிருந்து Cu^{++}-ஐ பிரிக்க இவ்வினையையும் பயன் படுத்தலாம்.

இவைகளின் உப்புகரைசல்களிலிருந்து இந்த இரண்டு உலோகங்களுமே அலுமினியம், இரும்பு, சிங்க் ஆகியவற்றால் வெளியேற்றப்படவேண்டும் என்பதை மின்னழுத்த வரிசையில் காப்பர் கேட்மியம் உலோகங்களின் இடங்கள் குறிப்பிடுகின்றன. இருப்பினும் இவ்வினையை H_2SO_4 முன்னிலையில் நிகழ்த்தினால் Cd தோன்றுவதில்லை. ஏனென்றால் இது அமிலங்களில் கரைகிறது. மாறாக மின்னழுத்த வரிசையில் ஹைட்ரஜனுக்கு வலப்புறமிருப் பதால் காப்பர் நீர்த்த H_2SO_4-இல் கரைவதில்லை, எனவே அதன் முன்னிலையில் Cu வெளிப்படுகிறது.

காப்பர் HNO_3 முன்னிலையில் வீழ்படிவடைவதில்லை, இது எளிதில் கரைகிறது:

$$3Cu+2NO_3^{-}+8H^{+}=3Cu^{++}+2NO\uparrow+4H_2O$$

எனவே Cd^{++}-லிருந்து Cu^{++}-ஐ பிரிக்கு முன்பு HNO_3 முழுவதையும் நீக்கிவிடவேண்டும். கரைசலை H_2SO_4-டன் ஆவி யாக்கி* இதை செய்யலாம்.

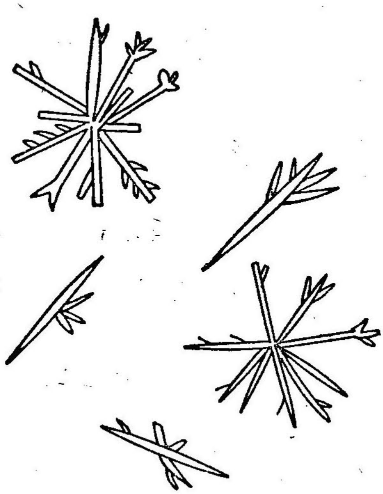
---

* மேற்கண்டது Cu^{++}-ஐ $Na_2S_2O_3$-ஆல் பிரிப்பதற்கும் பயன்படு கிறது. $Na_2S_2O_3$ நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஏற்றமடைந்து Na_2SO_4-யும் சல்பரையும் கொடுக்கிறது.

6. பென்சிடீன் பொட்டாசியம் சயனைடு, KCN, முன்னிலையில் குப்ரிக் சயனைடு, $Cu(CN)_2$ மிகவும் நிலைத்தன்மை அற்றது. இது தோன்றியவுடனே CuCN-ஆக ஒடுக்கமடைந்து சயனோஜனை $(CN)_2$ வெளிவிடுகிறது. எனவே குப்ரிக் சயனைடு பென்சிடீனை ஏற்றம் செய்து நீல நிற சேர்மமாக மாற்றுகிறது. கீழே விவரிக்கப் பட்டுள்ள பொட்டுச் சோதனைக்கு இதுவே அடிப்படையாகும்.

ஒரு வடிதாள் துண்டின்மீது ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசல், ஒரு சொட்டு பென்சிடீன் கரைசல், ஒரு சொட்டு KCN கரைசலை* கூறிய வரிசையில் சேர். Cu^{++} முன்னிலையில் பொட்டு நீல நிறமாகிறது. Ag^{+} அல்லது Fe^{++} அயனிகள் இருக்கக் கூடாது.

7. சிங்க் அசிட்டேட், $(CH_3COO)_2Zn$, மற்றும் அம்மோனியம் டெட்ரா தயோசயனடோ, மெர்க்குரேட்டு $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$. பொட்டுத்தட்டு ஒன்றில் அமிலப்படுத்தப்பட்ட அறியவேண்டிய



படம் 37. $Cu[Hg(CNS)_4]$-இன் படிகங்கள்.

கரைசல் ஒரு சொட்டையும் ஒரு சொட்டு 1% $(CH_3COO)_2Zn$, ஒரு சொட்டு $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ கரைசலையும் சேர். சிங்க், மெர்க்குரி, காப்பர் தயோசயனேட்டுகளின் கருஞ்சிவப்பு நிற

* KCN-க்கு பதில் KBr கரைசல் (அபூரித) அல்லது NH_4CNS-ஐ பயன்படுத்தலாம், ஏனென்றால் $CuBr_2$-ம் $Cu(CN)_2$-ம் $Cu(CN)_2$ போல நிலைத்தன்மையற்றவை.

அணைவுச் சேர்மம் உண்டாகிறது. இச்சோதனை நடைபெற காப்பர் உப்புகரைசல் மிகவும் நீர்த்ததாயிருக்கவேண்டும்; இல்லையென்றால் $Cu[Hg(CNS)_4]$ மஞ்சள்—பச்சை நிற வீழ்படிவு தோன்றுகிறது. Fe^{+++}, Co^{++}, அல்லது Ni^{++} இருக்கக்கூடாது. இச்சோதனை 0.1 μg Cu^{++}-ஐ கண்டறிகிறது. இதன் விளாவுதல் எல்லை 1:500,000.

8. நுண்படிக ஆய்வு சோதனை: அசிட்டிக் அமிலத்தால் அமிலப்படுத்தப்பட்ட ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலுக்கு ஒரு சொட்டு $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$-ஐ சேர். தனிச் சிறப்புடைய மஞ்சள்—பச்சை நிற $Cu[Hg(CNS)_4]$ படிகங்கள் வீழ்படிவடைகின்றன (படம் 37). இதன் விளாவுதல் எல்லை 1:10,000. Cd^{++} அயனியும் $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$-டன் படிக வீழ்படிவை கொடுக்கிறது.

9. உலர்வழிச் சோதனைகள்]: (அ) சுடர் நிறம். காப்பர் உப்புகள் நீல அல்லது பச்சை நிற சுடரை கொடுக்கின்றன.

(ஆ) திண்ம காப்பர் உப்புகளை திண்ம NH_4CNS-டன் அரைத்தால் குப்ரிக் தயோசயனேட்* உண்டாவதால் கலவை உடனே கறுப்பாகிறது:

$$CuSO_4 + 2NH_4CNS = Cu(CNS)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

71. Cd^{++} எதிர் அயனியின் வினைகள்

நீர்க் கரைசல்களில் Cd^{++} நிறமற்றதாயுள்ளது.

1. கடுங்காரங்கள் (NaOH, KOH), அமிலங்களில் கரையக் கூடிய வெண்ணிற கேட்மியம் ஹைட்ராக்சைடை வீழ்படிவடையச் செய்கின்றன.

2. அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடும் (NH_4OH) கேட்மியம் ஹைட்ராக்சைடை வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. இது மிகையான NH_4OH-இல் கரைந்து அம்மைன் அணைவை கொடுக்கிறது:

---

* குப்ரிக் உப்புகளையும் தயோசயனேட்டுகளையும் கலந்தால் இதே வினை நடைபெறுகிறது. ஆனால் இங்கு முதலில் தோன்றும் கறுப்பு $Cu(CNS)_2$ வீழ்படிவை வைத்திருந்தால் $CuCNS$-ஆக ஒடுக்கமடைந்து தயோசயனோஜன் $(CNS)_2$ வெளிவிடுவதால் சீராக வெண்மையாக மாறுகிறது. (H_2SO_3 முன்னிலையில் இன்னும் துரிதமாக):

$$2Cu(CNS)_2 = 2CuCNS + (CNS)_2$$

$$Cd^{++} + 2OH^- = \downarrow Cd(OH)_2$$

$$Cd(OH)_2 + 4NH_4OH = [Cd(NH_3)_4]^{++} + 2OH^- + 4H_2O$$

$[Cu(NH_3)_4]^{++}$ அணைவிற்கு மாறாக $[Cd(NH_3)_4]^{++}$ அணைவு நிறமற்றதாயுள்ளது. இந்த அணைவுகள் தோன்றுவதை பயன் படுத்தி பகுப்பாய்வில் $Cu^{++}Cd^{++}$ அயனிகளை Bi^{+++} அயனிகளிலிருந்து பிரிக்கமுடிகிறது, ஏனென்றால் Bi^{+++} மிகையான அம்மோனியாவில் கரையாத கார உப்பை அம்மோனியாவுடன் கொடுக்கிறது.

3. ஹைட்ரஜன் சல்பைடு, H_2S, நடுநிலை, கார அல்லது மிகையாக அமிலமல்லாத கரைசல்களில் (pH>0.5-இல்) மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக CdS ஐ கொடுக்கிறது. இவ்வீழ்படிவு கடுங்காரங்களிலும், சோடியம் சல்பைடிலும் (ஆர்செனிக் சல்பைடுகளிலிருந்து வேறுபட்டுள்ளது) கரைவதில்லை. மிகையான அமிலங்கள் அல்லது குளோரைடுகள் Cd^{++} அயனியின் தனிச்சிறப்பான இவ்வினையில் குறுக்கிடுகின்றன. CdS-க்கு மாறாக குப்ரிக் சல்பைடு CuS மிகக் குறைவான கரைதிறன் பெருக்கத்தை கொண்டிருப்பதால் மிகவும் அதிகமான NH_4Cl முன்னிலையில் செறிவுமிகுந்த அமிலக் கரைசல்களில்கூட தோன்றுகிறது. பகுப்பாய்வின்போது அம்மைன் அணைவுகளாக சேர்ந்து கிடைக்கும் Cu^{++}, Cd^{++} ஆகியவற்றை பிரிக்க இக்கருத்தை பயன்படுத்தலாம். பலமுறைகளால் இப்பிரித்தலை செய்யலாம்.

(அ) $[Cu(NH_3)_4]^{++}$, $[Cd(NH_3)_4]^{++}$ அயனிகளைக் கொண்ட அம்மோனியா சேர்ந்த கரைசலை 2N HCl கரைசலால் காப்பர் அணைவின் ஆழ்ந்த் நீல நிறம் Cu^{++} அயனியின் வெளிர் நீல நிறத்தை அடையும் வரை இலேசாக அமிலப்படுத்து. தொடர்ந்து சம கன அளவு 2N HCl-ஐ (அல்லது 10—11 மி. லி. கரைசலுக்கு 1 மி. லி. அடர் HCl-ஐ) சேர். முடிவில் கிடைக்கும் கரைசலை (1N HCl கரைசல்) கிட்டத்தட்ட கொதிக்கும் வரை சூடு செய்து சூடாயிருக்கும்போதே H_2S-ஆல் பூரிதப்படுத்து. வீழ்படிவடைதல் முழுமையாயிற்று என்று நிச்சயித்த பின்னர் CuS வீழ்படிவை வடிகட்டி நீக்கு.* வடிநீருடன் அதைப்போல் 3–4 மடங்கு கன அளவு நீரை சேர்த்து விளாவி H_2S-ஐ மீண்டும் செலுத்து. மஞ்சள்

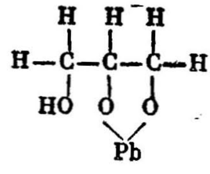
* கரைசலை விளாவாதவரை CdS வீழ்படிவடையாது. H^+ அயனி செறிவு அதிகரிப்பதால் S^{--} அயனி செறிவு குறைவது மட்டுமல்ல இதற்குக் காரணம். $[CdCl_4]^{--}$ அணைவு உண்டாவதால் Cd^{++} செறிவு இதற்குக் காரணமாகும். எனவே NH_4Cl-ஐ முதலில் மிகையாக சேர்த்தால் சுமாரான அமிலக் கரைசலிலிருந்து கூட CdS வீழ்படிவடையாது.

நிற வீழ்படிவாக CdS உண்டானல் Cd^{++} உள்ளதென்று பொருள்.

(ஆ) அம்மோனியா சேர்ந்த கரைசலுக்கு 2N HCl சேர்த்து அமிலமாக்கு, தொடர்ந்து திண்ம NH_4Cl-ஐ சேர்த்து குலுக்கி கரைசலை NH_4Cl-ஆல் பூரிதப்படுத்து. இதை சூடு செய்து H_2S செலுத்தப்படுகிறது. CuS முழுவதும் வீழ்படிவடைந்த பின்னர் வடிகட்டி நீக்கு. வடிநீரை பல மடங்கு நீருடன் விளாவி H_2S-ஐ மீண்டும் செலுத்து. மஞ்சள் நிற CdS வீழ்படிவு உண்டாவது Cd^{++} இருப்பதை குறிக்கிறது.

(இ) அம்மோனியா சேர்ந்த கரைசலிலுள்ள காப்பர் அம்மைன் அணைவின் ஆழ்ந்த நீல நிறம் Cu^{++} அயனியின் வெளிர் நீல நிறமாக மாறும் வரை அமிலப்படுத்து. பின்னர் சூடுபடுத்தி காப்பர், கேட்மியம் சல்பைடுகள் முழுவதும் வீழ்படிவு அடையும் வரை H_2S-ஐ செலுத்து. வீழ்படிவை வடிகட்டி 2N HCl, நீர் கலவையுடன் சூடுபடுத்து. CdS கரைகிறது, CuS கரையாமல் கசடாயுள்ளது. வீழ்படிவை வடிகட்டி வடிநீரை மூன்று மடங்கு கன அளவு நீருடன் விளாவி H_2S-ஐ அல்லது புதிதாக தயாரிக்கப் பட்ட H_2S நீரை சேர்.

4. கிளிசரால் CH_2OH-$CHOH$-CH_2OH, கேட்மியம் அயனிகளுடன் Cd^{++}. அணைவுகளை கொடுப்பதில்லை. இது போன்ற கரையும் கிளிசரேட்டுகளை கொடுக்கும் Pb^{++}, Cu^{++}, Bi^{+++} போன்றவற்றிலிருந்து Cd^{++}-ஐ இதனல் வேறுபடுத்தி காட்டமுடிகிறது.



காரங்களால் Pb^{++} வீழ்படிவடையாத கரைசல்களிலிருந்து இந்த கிளிசரேட் தோன்றுகிறது. எனவே, இந்த எல்லா எதிர் அயனிகளையும் கொண்ட கரைசலை கிளிசரால் முன்னிலையில் சூடுசெய்து மிகையான காரத்தை சேர்த்தால் Cd^{++} முழுமையாக $Cd(OH)_2$-ஆக வீழ்படிவடைகிறது. Pb^{++}, Cu^{++}, Bi^{+++} கரைசலில் கிளிசரேட்டுகளாய் உள்ளன. இது தொகுதி IV-இன் இரண்டாவது உபதொகுதியின் பகுப்பாய்வை மிகவும் எளிதாக்கு

கிறது, ஏனென்றால் Cd^{++}-பிரித்த பின் வடிநீரிலுள்ள Pb^{++}, Cu^{++}, Bi^{+++} அயனிகளை பின்ன முறையால் கண்டறியலாம்.

காப்பர் கிளிசரேட் உள்ளதால் தோன்றும் நீல நிறக் கரைசலைக்கொண்டு Cu^{++}-ஐ கண்டறியலாம். மேலும் கரைசலின் ஒரு பகுதியை அசிட்டிக் அமிலத்தால் அமிலப்படுத்தி $K_4Fe(CN)_6$-ஐ சேர்த்தும் Cu^{++}-ஐ கண்டறியலாம். அசிட்டிக் அமிலத்தால் அமிலப்படுத்தப்பட்ட கரைசலை K_2CrO_4-டன் வினைப் படுத்தி Pb^{++} அயனியைகண்டறியலாம்.* முடிவாக Bi^{+++}-ஐ கண்டறிய ஸ்டேன்னைட் கரைசலுடன் வினைப்படுத்தி உலோக பிஸ்மத்தாக ஒடுக்கவேண்டும் (பகுதி 72-4ஐ பார்). $Cd(OH)_2$-ஐ பிரித்தபின் கிடைக்கும் பிஸ்மத்துக்கு சோதனை செய்யவேண்டிய காரக் கரைசலை Na_2SnO_2 கரைசலுக்கு சொட்டு சொட்டாகச் சேர். சோதனைக் குழாயிலுள்ளவை கருப்பாக மாறினால் Bi^{+++} உள்ளதென்று பொருள்.

கிளிசரால் முன்னிலையில் காரத்தை சேர்த்து பெறப்படும் $Cd(OH)_2$ வீழ்படிவை வடிகட்டி, கழுவி, நீர்த்த HCl-இல் கரைத்து கிளிசரால் முன்னிலையில் மீண்டும் வீழ்படிவடையச் செய்யப்படுகிறது (முதல் வீழ்படிவடைதலின் போது சகவீழ்படிவடைந்த சிறிதளவு காப்பர், பிஸ்மத் ஹைட்ராக்சைடுகளை நீக்க) இது உறுதிப்படுத்தும் சோதனை. $Cd(OH)_2$ வீழ்படிவு வடிகட்டப் பட்டு, 2N HCl-இல் கரைத்து, நான்கு மடங்கு கன அளவு நீருடன் விளாவி, H_2S-ஐ செலுத்தவேண்டும். மஞ்சள் நிற CdS வீழ்படிவு Cd^{++} இருப்பதை குறிக்கிறது.

5. பொட்டாசியம் சயனைடு, KCN, கேட்மியம் அயனிகளுடன் Cd^{++} வெண்ணிற தூள்போன்ற வீழ்படிவாக $Cd(CN)_2$-ஐ கொடுக்கிறது; இது மிகையான வினைப்பொருளில் எளிதில் கரைந்து $[Cd(CN)_4]^{--}$ அணைவு அயனியை கொடுக்கிறது:

$$Cd^{++} + 2CN^- = \downarrow Cu(CN)_2$$

$$2Cu(CN)_2 = 2CuCN + (CN)_2$$

$$CuCN + 3CN^- = [Cu(CN)_4]^{---}$$

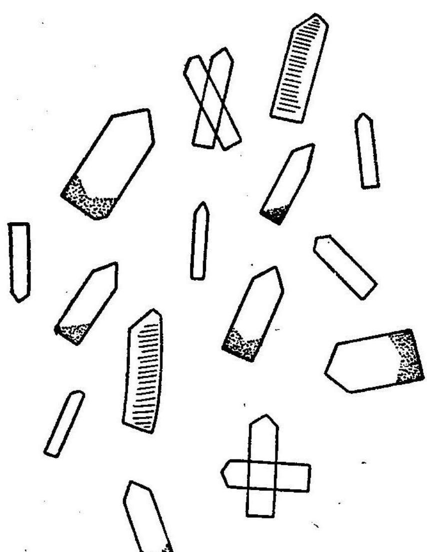
கேட்மியம்சயனைடு அணைவிற்குமாறாக காப்பர் அணைவு மிகவும் நிலைத்தன்மை உள்ளதாயிருக்கிறது, H_2S-ஆல் சிதை (K நிலையில்லாமை $=5\times10^{-28}$)

---

* மிகக் குறைவாக CH_3COOH-ஐ மஞ்சள் நிற பிஸ்மத்தைல் குரோமேட் வீழ்படிவடைகிறது. $PbCrO_4$-க்கு மாறாக காரங்களில் கரைவதில்லை ஆனால் CH_3COOH-இல் கரைகிறது.

வடைவதில்லை. பகுப்பாய்வின்போது Cu^{++}-ஐ பிரிக்காமல் Cd^{++}-ஐ கண்டறிய இது உதவுகிறது. காப்பர், கேட்மியம்அம்மைன் அணைவு களடங்கிய கலவைக்கு $[Cu(NH_3)_4]^{++}$அயனியின் நீலநிறம் நீங்கும் வரை KCN கரைசலை சேர்க்கவேண்டும். தொடர்ந்து மேலும் 2-3 சொட்டுகளை மிகையாக சேர்த்தால் $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ அணைவு அதிக நிலைத்தன்மையுள்ள $[Cu(CN)_4]^{---}$ அணைவாக மாற்றப்படு கிறது. KCN-ஐ சேர்த்த பின் கரைசலின் மூலம் H_2S-ஐ செலுத் தினல் மஞ்சள் நிற CdS, Cd^{++} முன்னிலையில் வீழ்படிவடைகிறது.

இச் சோதனையை நிகழ்த்தும்போது மிகவும் நச்சுத் தன்மை யுள்ள KCN-ஐ பயன்படுத்துவதில் மிகவும் கவனமாக இருக்க வேண்டும் என்பதை நாம் நினைவில் கொள்ளவேண்டும். அமிலக் கரைசல்களுடன் KCN-ஐ எப்போதும் சேர்க்கக்கூடாது, ஏனென்ருல் எளிதில் ஆவியாகும் மிகுந்த நச்சுத் தன்மையுள்ள HCN உண்டாகலாம். சயனைடுகளுடன் வினைநிகழ்த்திய பின்னர் கரைசல்களை கழிவு தொட்டியினுள் அல்லது புகை வெளியேறும் அறைப் பெட்டியிலுள்ள குடுவையினுள் ஊற்றிவிடவும்.



படம் 38. $Cd[Hg(CNS)_4]$-இன் படிகங்கள்.

6. நுண்படிக ஆய்வு சோதனை : நடுநிலை அல்லது இலேசான அமில கேட்மியம் உப்புகரைசலுக்கு ஒரு சொட்டு

$(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ கரைசலை சேர்க்கவும். நிறமற்ற படிகங்களாக $Cd[Hg(CNS)_4]$ வீழ்படிவடைகிறது (படம் 38). அறியத்தக்க குறைந்தபட்சம் 1μg Cd^{++}, விளாவுதல் எல்லை 1:1000. காப்பர், கோபால்ட், ஃபெரிக் அயர்ன், சிங்க் உப்புகள் முன்னிலையில் கலப்பு படிகங்கள் தோன்றுவதால் படிகங்கள் நிறத்திலும், உருவத்திலும் மாறுபட்டுள்ளன

72. Bi^{+++} எதிர் அயனியின் வினைகள்

நீர்க் கரைசல்களில் Bi^{+++} அயனி நிறமற்றதாயுள்ளது.

1. நீருடன் வினை (நீராற்பகுப்பு) : $BiCl_3$ கரைசலை மிகுதியான கன அளவு நீரால் விளாவு. ஒரு கார உப்பு வீழ்படிவடைகிறது; இதன் இயைபை BiO Cl வாய்பாட்டால் குறிப்பிடலாம். இவ்வினை வழியை பின்வருமாறு விளக்கலாம்.

முதலில் நீராற்பகுப்பின் காரணமாக ஒரு மூலக்கூறில் இரண்டு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகள் உள்ள ஒரு கார உப்பு தோன்றுகிறது :

$$Bi\,Cl_3+2H_2O=Bi(OH)_2Cl+2HCl$$

இருப்பினும் இவ்வுப்பு நிலைத்தன்மையற்று உள்ளது, உடனே பிரிந்து நீரையும் இரண்டு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளின் இடத்தில் ஈரிணை திறனுள்ள ஒரு அணுவைக் (ஆக்சிஜன்) கொண்ட ஒரு புதிய கார உப்பையும் BiO Cl கொடுக்கிறது :

$$Bi(OH)_2Cl=BiOCl+H_2O$$

இவ்விதம் நீர் மூலக் கூறு வெளிப்படுவதால் கார உப்பின் மூலக்கூறு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகள் எதையும் கொண்டிருக்காது.

பிஸ்மத் நைட்ரேட்டும், $Bi(NO_3)_2$ நீராற்பகுப்படைந்து கார உப்பை $BiONO_3$ கொடுக்கிறது. இருப்பினும் $BiONO_3$, BiOCl-ஐ விட அதிகமாக கரைவதால் பிஸ்மத் நைட்ரேட் அவ்வளவு நன்ருக நீராற் பகுப்படைவதில்லை. எனவே $Bi(NO_3)_2$ கரைசலுக்கு NaCl போன்ற ஒரு குளோரைடை சேர்ப்பது நல்லது. அப்போது இதன் முன்னிலையில் BiOCl வீழ்படிவடைகிறது.

கார பிஸ்மத் உப்புகளிலுள்ள —Bi=O ஓரிணை திறன் தொகுதி பிஸ்மத்தைல் தொகுதி எனப்படும். எனவே BiOCl, $BiONO_3$ ஆகியவற்றை முறையே பிஸ்மத்தைல் குளோரைடு, பிஸ்மத்தைல் நைட்ரேட் என்றழைக்கலாம்.

கார உப்பு உண்டாவது மீளும் வினையாகும். எனவே ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை BiOCl-க்கு சேர்த்து திரவத்தை சூடு செய்தால் வீழ்படிவு கரைகிறது :

$$BiOCl+2HCl=BiCl_3+H_2O$$

கரைசலை நீரால் விளாவும்போது கார உப்பு மீண்டும் வீழ்படிவடைகிறது.

2. கடுங்காரங்கள், NaOH, KOH அமிலங்களில் கரையும் காரங்களில் கரையாதிருக்கும் வெண்ணிற பிஸ்மத் ஹைட்ராக்சைடை வீழ்படிவடையச் செய்கின்றன:

$$Bi^{+++}+3OH^{-}=\downarrow Bi(OH)_3$$

3. அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, NH_4OH, செறிவு, வெப்பநிலையை சார்ந்து பல்வேறு இயைபுள்ள வெண்மையான கார உப்புகளை வீழ்படிவடையச் செய்கிறது:

$$Bi^{+++}+3OH^{-}=\downarrow Bi(OH)_3$$

4. பொட்டாசியம், சோடியம் ஸ்டேன்னட்டைடுகள் K_2SnO_2, Na_2SnO_2 பிஸ்மத் அயனியை, Bi^{+++} ஒடுக்கிக் கருப்பு நிற வீழ்படிவாக உலோக பிஸ்மத்தை கொடுக்கிறது. இச் சோதனையை செய்ய $SnCl_2$ கரைசலுக்கு 2N காரக் கரைசலை மிகையாக (குளிர்ந்த நிலையில்) சேர். இதனால் முதலில் வீழ்படிவடைந்த $Sn(OH)_2$ கரைந்து ஸ்டேன்னைட் தோன்றுகிறது:

$$SnCl_2+2NaOH=2NaCl+\downarrow Sn(OH)_2$$

(அல்லது H_2SnO_2)

$$H_2SnO_2+2NaOH=Na_2SnO_2+2H_2O$$

இந்த ஸ்டேன்னைட் கரைசலுக்கு பிஸ்மத் உப்புக் கரைசலை சேர். உலோக பிஸ்மத் கருப்பாக வீழ்படிவடைகிறது :

$$Bi(NO_3)_3+3NaOH=Bi(OH)_3+3NaNO_3$$

$$2Bi(OH)_3+3Na_2SnO_2=\downarrow 2Bi+3Na_2SNO_3+3H_2O$$

இவ்வினையில் தோன்றும் Na_2SnO_3 சேர்மம் சோடியம் ஸ்டேன்னேட் என்றழைக்கப்படும். இது SnO_2-ஐ ஒத்த மெட்டா ஸ்டேன்னிக் அமிலத்தின் உப்பாகும்.

இதன் அயனிச் சமன்பாடு :

$$2Bi(OH)_3+3SnO_2^{--}=\downarrow 2Bi+3SnO_3^{--}+3H_2O$$

Bi^{+++} அயனியின் மிக முக்கியமான இவ்வினையை நிகழ்த்தும் மற்றொரு முறை மிகையான NH_4OH-ஆல் Cu^{++}, Cd^{++}-லிருந்து Bi^{+++}-ஐ பிரித்தலில் கிடைக்கும் காரபிஸ்மத்தின் உப்புகளுடைய வீழ்படிவை ஸ்டேன்னேட் கரைசலுடன் வினைப்படுத்துவதாகும்.

பிஸ்மத் கிளிசரால் அணைவின் காரக் கரைசலைக் கொண்டும் இவ்வினையை நிகழ்த்தலாம், ஏனென்றால் இச்சேர்மம் சிதைவதால் தோன்றும் Bi^{+++} அயனி செறிவு போதுமானதாயுள்ளது.

செறிவு மிகுந்த காரத்தை சேர்ப்பதும் சூடு செய்வதையும் இவ்வினையில் தவிர்க்கவேண்டும், இல்லையென்றால் ஸ்டேன்னேட் சிதைவதால் உலோக டின் கருப்பு நிற வீழ்படிவாக தோன்றும்.

$$2Na_2SnO_2+H_2O=Na_2SnO_3+\downarrow Sn+2NaOH$$

மிகையான காரம் போதுமானதாயில்லாவிட்டால் வைத்திருக்கும்போது கருப்பு நிற வீழ்படிவாக ஸ்டேன்னஸ் ஆக்சைடு SnO தோன்றுகிறது.

5. பொட்டாசியம் டைகுரோமேட், $K_2Cr_2O_7$, பிஸ்மத் உப்புகளுடன் பிஸ்மத்தைல் குரோமேட்டை மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது.

$$Bi^{+++}+Cr_2O_7^{--}+2H_2O=\downarrow (BiO)_2Cr_2O_7+4H^+$$

இவ்வீழ்படிவு லெட் குரோமேட்டை தோற்றத்தில் ஒத்துள்ளது. ஆனால் அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைவதாலும் காரங்களில் கரையாதிருப்பதாலும் பிந்தியதிலிருந்து வேறுபட்டுள்ளது.

6. டைசோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட், Na_2HPO_4, Bi^{+++}-டன் பிஸ்மத் பாஸ்பேட்டை வெண்மையான தூள் போன்ற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது:

$$Bi^{+++}+2HPO_4^{-}=\downarrow BiPO_4+H_2PO_4^{-}$$

இவ்வீழ்படிவு நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தில் கிட்டத்தட்ட கரையவில்லை எனலாம். இதனால் எதிர் அயனிகளின் முறைப் படுத்தப்பட்ட பகுப்பாய்வில் (பகுதி 113 அடிக்குறிப்பு 3 பார்) PO_4^{---} அயனிகளை பிரிக்க (தொகுதிகள் III, II-ஐ அம்மோனி யம் சல்பைடால் பிரிப்பதில் குறுக்கிடுகிறது) பிஸ்மத் பாஸ் பேஸ் தோன்றுவதைப் பயன்படுத்தலாம்.

7. பொட்டாசியம் அயோடைடு, KI, சுமாரான செறிவுள்ள அமிலப்படுத்தப்பட்ட பிஸ்மத் உப்புகளின் கரைசல்களுடன் BiI_3-ஐ கருப்பு நிற வீழ்படிவாகக் கொடுக்கிறது. இவ்வீழ்படிவு மிகையான KI-இல் கரைந்து ஆரஞ்சு நிறமுள்ள $[BiI_4]^-$ அணைவு அயனிகளை கொடுக்கிறது.

$$Bi^{+++}+3I^{-}=\downarrow BiI_3$$

$$BiI_3+I^{-}=[BiI_4]^{-}$$

கரைசலை சுமாராக நீருடன் விளாவினால் கருப்பு BiI_3 மீண்டும் வீழ்படிவடைகிறது.

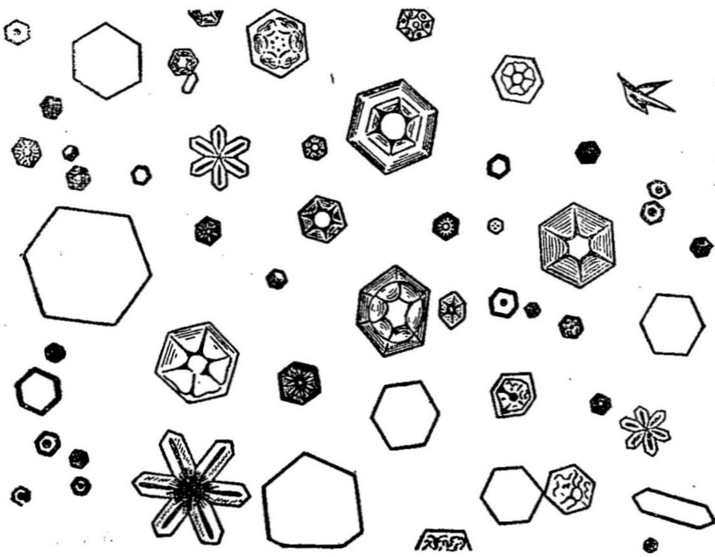
$$[BiI_4]^{-}=\downarrow BiI_3+I^{-}$$

அதிகமாக விளாவினால் BiI_3-க்குப் பதில் கார உப்பு ஆரஞ்சு நிற வீழ்படிவாக கிடைக்கிறது:

$$[BiI_4]^{-}+H_2O=\downarrow BiOI^{-}+3I^{-}+2H^{+}$$

8. தயோயூரியா, $SC(NH_2)_2$: தயோயூரியாவின் நைட்ரிக் அமிலக் கரைசலை பிஸ்மத் உப்புகரைசலுடன் வினைப்படுத்தும் போது அணைவு அயனிகள் $[SC(NH_2)_2]_3\ Bi^{+++}$ உண்டாவதால் மஞ்சள் நிறம் உண்டாகிறது. தயோயூரியா Pb^{++}, Cd^{++} அயனி களுடனும் கரையாத சேர்மங்களை கொடுக்கிறது, ஆனால் இவைகள் Bi^{+++}-ஐ கண்டறிவதில் குறுக்கிடுவதில்லை.

9. ஹைட்ராக்சி குயுனோலின் (hydroxyquinoline) C_9H_7ON, பொட்டாசியம் அயோடைடு, KI, பிஸ்மத் உப்புகளின் கரைசல் களுடன் ஆரஞ்சு சிவப்பு நிற வீழ்படிவை (அணைவு அமிலம்



படம் 39. $Rb_2[BiI_5] . 2.5 H_2O$-இன் படிகங்கள்.

$HBiI_4$-டன் ஹைட்ராக்சிகுயுனோலினுடன் உண்டாகும் $C_9H_7ON, HBiI_4$ என்ற வாய்பாடுடைய சேர்மம்) கொடுக்கின்றன. கரைசலில் I^--ஐ வீழ்படிவடையச் செய்யும் Ag^+, Hg_2^{++}, Pb^{++} எதிர்அயனிகளும் I^--ஐ I_2-ஆக ஏற்றம் செய்யும் ஏற்றிகளும் (குறிப்பாக Cu^{++}, Fe^{+++}) இருக்கக்கூடாது. பிந்தியவைகளின் குறுக்கிடும் விளைவை தடுக்க வினையை $Na_2S_2O_3$ அல்லது $SnCl_2$ முன்னிலையில் நிகழ்த்தவேண்டும். பின்வருமாறு சோதனையை செய். சோதிக்கவேண்டிய கரைசலின் சில துளிகளுக்கு இரண்டு அல்லது மூன்று சொட்டுகள் வினைப்பொருளையும் (ஹைட்ராக் சிகுயுனோலின், KI கலவை) ஒரு சொட்டு ஸ்டார்ச் கரைசலையும் சேர். கரைசல் நீல நிறமானால் (ஏற்றியால் வெளிப்படும் அயோடினால்) நிறம் மறையும் வரை $Na_2S_2O_3$ கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். Bi^{+++} இருந்தால் ஆரஞ்சு சிவப்பு நிற வீழ்படிவு தோன்றுகிறது.

இவ் வினையைப் பொட்டுச் சோதனையாகவும் நிகழ்த்தலாம். ஒரு வடிதாள் துண்டை $SnCl_2$ கரைசலால் ஈரமாக்கி ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலையும் ஒரு சொட்டு வினைப்பொருளையும் தாளின்மீது சேர். ஏற்றிகள் முழுமையாக ஒடுக்கமடைந்ததா என்பதை நிரூபிக்க பொட்டை ஒரு சொட்டு ஸ்டார்ச் கரைசலால் ஈரமாக்கு. ஆரஞ்சு சிவப்பு நிறம் தோன்றினால் Bi^{+++} உள்ளதென்று பொருள்.

10. நுண்படிக ஆய்வுச் சோதனை : பிஸ்மத் உப்பின் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக்* கரைசல் ஒரு சொட்டும் ஒரு படிகம் KI-ம் RbCl-ம் (அல்லது CsCl) சேர். $Rb_2[BiI_5]\ .\ 2.5\ H_2O$ அல்லது $Cs_2[BiI_5]\ .\ 2.5\ H_2O$ (படம் 39) இயைபுள்ள அணைவு உப்பின் சிவப்பு நிற அறுகோணப் படிகங்கள் தோன்றுகின்றன.** Sb^{+++} அயனியும் இதை போன்ற படிகங்களை கொடுக்கிறது. Sn^{++++}, Pb^{++} அயனிகள் அதிகமாக இருந்தால் குறுக்கிடுகின்றன.

73. தொகுதி IV எதிர் அயனிகள் கலவைகளின் பகுப்பாய்வு :

தொகுதி IV எதிர் அயனிகளுக்கான மிக முக்கிய வினை பொருள்களின் விளைவும் அட்டவணை 22-இல் ஒப்பிடப்பட்டுள்ளன.

இவ்வினைகளை அடிப்படையாகக் கொண்ட தொகுதிகள் IV–I எதிர் அயனிகளின் கலவைகளுக்கான பகுப்பாய்வு திட்டம் அட்டவணை 23-இல் தரப்பட்டுள்ளது.

முன்புபோல் அறியவேண்டிய கரைசல் நீர்த்த HCl-இல் கரையாத வீழ்படிவை கொண்டிருக்கலாம். இவ்வீழ்படிவு சில்வர், லெட், ஓரிணை திறன் மெர்க்குரி ஆகியவற்றின் குளோரைடு களையும் லெட், தொகுதி II எதிர் அயனிகள் ஆகியவற்றின் சல்பேட்டுகளையும் கொண்டிருக்கலாம். அமிலங்களில் கரையாத மற்ற எல்லா பொருள்களையும் பகுப்பாய்வதற்கான முறைகள் பின்னர் (பகுதி 112) விவரிக்கப்படும்.

---

* மிகவும் மிகையாக HCl இருக்கக்கூடாது.

** $Cs_2[BiI_5]\ .\ 2.5\ H_2O$ படிகங்கள் $Rb_2[BiI_5]\ .\ 2.5\ H_2O$-னுடையதை விட சிறியதாக உள்ளன, ஆனால் உருவத்தில் ஒத்துள்ளன.

தொகுதிகள் IV-I எதிர் அயனிகளின் கலவைகளுக்கான பகுப்பாய்வு செய்முறை

1. தொடக்க ஊகங்களும் சோதனைகளும் : எப்போதும் பகுப்பாய்வு முன்னோடிக் கண்டறிதலிலும் (ஊகங்கள்) சோதனைகளிலும் தொடங்கப்படுகிறது. முதலில் கரைசலின் நிறத்தை குறித்துக்கொள். இது சிலவேளைகளில் Cu^{++} இருப்பதை குறிப்பிடும் நிறத்தை ஆழ்ந்ததாக்க 1 மி. லி. அறியவேண்டிய கரைசலுக்கு 1—2 மி. லி. 13N அம்மோனியாக் கரைசலை சேர்ப்பது நல்லது. இதனால் Cu^{++} அயனி $[Cu(NH_3)_4]^{++}$-ஆக மாறுகிறது. நிக்கல் அம்மைன் உண்டாவதால் இலேசான நீல நிறம் உண்டாகலாம் என்பதை நினைவில் வைத்துக்கொள்ள வேண்டும்.

கரைசலைத் தனித்தனியாக எடுத்துக்கொண்டு Fe^{+++}, Fe^{++} அயனிகளுக்கு சோதனை செய்யவேண்டும் (ஏனென்றால் H_2S-டன் வினைப்படுத்திய பின்பு கரைசலிலுள்ள இரும்பு முழுவதும் Fe^{++}-ஆக இருக்கும். எனவே, முதலிலிருந்த இணைதிறனை நிர்ணயிக்க முடியாது). NH_4^+ அயனிக்கும் இதே மாதிரி சோதனை செய்யவேண்டும். ஏனென்றால் தொகுதி IV எதிர் அயனிகளை ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்யு முன்பு கரைசலின் அமிலத்தன்மையை சரி செய்யும் போது இந்த அயனி உட்புகுத்தப்படுகிறது.

மேலும் எப்போதும் போல் கரைசலின் pH-ஐ நிர்ணயிக்க வேண்டும். மிகக் குறைவான pH மதிப்பு தனி அமிலங்களால் அல்லது பிஸ்மத், மெர்க்குரி,* அயர்ன் உப்புகள் மிகுதியாக நீராற்பகுப்பு அடைவதால் ஏற்படலாம். கரைசலின் ஒரு பகுதியை நிலையான கலங்கல் தோன்றும் வரை கவனமாக நடுநிலைப்படுத்திய பின்னர் pH கணிசமான அளவு மாறுவிட்டால் இந்த அயனிகளில் சில உள்ளன என்பதை முன்னரே தெரிந்துகொள்ளலாம். கரைசல் காரத் தன்மையுடனிருந்தால் தொகுதி நான்கு எதிர் அயனிகளில் PbO_2^{--}, $[Cu(NH_3)_4]^{++}$, $[Cd(NH_3)_4]^{++}$ அயனிகள், சயனைடு அணைவுகள், டார்ட்ரேட்டுகள், கிளிசரேட்டுகள் ஆகிய அணைவு அயனிகளில் ஏதாவது இருக்கலாம்.

---

* N. A. தனனேவ் கருத்துப்படி பிஸ்மத், மெர்க்குரிக் உப்புகளின் (அமிலப்படுத்தாத) கரைசல்களின் $PH \approx 2$. இங்கு விதிவிலக்கு $HgCl_2$. இதன் $pH \approx 4$.

2. தொகுதி IV-இன் முதல் உபதொகுதியைப் பிரித்தல்: வீழ்படிவு இருந்தாலும் இல்லாவிட்டாலும் கரைசல் முழுவதற்கும் அடர் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்திற்கு சம கன அளவு நீரை சேர்த்து தயாரிக்கப்பட்ட சிறிதளவு (1—3 மி. லி.) HCl கரைசலை சேர். வீழ்படிவடைதல் முழுமையாயிற்று என்று சோதித்துப் பார். தேவைப்பட்டால் மேலும் HCl-ஐ சேர் (மிக அதிகமாக சேர்ப்பதை தவிர்க்க). கரைசலை வீழ்படிவுடன் சூடு செய்து (கார உப்புகள் HCl-இல் முடிந்த அளவிற்கு கரைகிறது என்பதை உறுதிப்படுத்த) நீரில் குளிர்விக்கவேண்டும். இதனால் சூடு செய்யும்போது கரைந்த $PbCl_2$ மீண்டும் கரைகிறது. HCl-ஆல் நனைந்த வடிதாள் மூலம் வீழ்படிவை வடிகட்டி HCl-ஆல் அலசப்பட்ட குடுவையில் வடிநீரை சேகரி (இல்லையென்றால் கார உப்புகள் தோன்றுவதால் வடிநீர் கலங்கலாக இருக்கும்). சிறிது HCl-ஐக் கொண்ட குளிர்ந்த நீரால் வீழ்படிவை கழுவு.

AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ மட்டுமல்லாமல் $PbSO_4$, தொகுதி II சல்பேட்டுகள் அல்லது பிஸ்மத்தின் கார உப்புகளை (தொகுதி V எதிர் அயனிகள் இருப்பதால் டின், *ஆண்டிமனி உடனிருக்கலாம்) போன்ற HCl-இல் கரையாத அல்லது சுமாராகக் கரையும் அறிய வேண்டிய கரைசலின் கூறுகளை வீழ்படிவு கொண்டிருக்கும், ஏனென்றால் இவைகளெல்லாம் HCl-இல் முழுமையாக கரையாதிருக்கக்கூடும். 3-இன்படி வீழ்படிவை ஆராய்க.

தொகுதிகள் IV—I-இன் மற்ற எல்லா எதிர் அயனிகளையும் சேர்க்கப்பட்ட HCl-ஐயும் கொண்டுள்ள கரைசல் 8-இல் விவரித்துள்ளபடி ஆராயப்படுகிறது.

3. $PbCl_2$-ஐக் கரைத்தல், Pb^{++}-ஐக் கண்டறிதல்: வடிதாள் மீது கழுவப்பட்ட வீழ்படிவை 5 மி. லி. கொதி நீருடன் வினைப்படுத்து. $PbCl_2$-இன் ஒரு பகுதி கரைகிறது. கரைசலிலுள்ள Pb^{++}-ஐ K_2CrO_4 அல்லது KI-டன் வினைப்படுத்தி கண்டறியலாம்.

Pb^{++} இருந்தால் $PbCl_2$ முழுவதும் கரையும் வரை (அதாவது K_2CrO_4-டன் வினை நிகழாத வரை) சூடான நீருடன் கழுவுவதை தொடர்ந்து செய். 4-இன் படி கசடை ஆராய்க.

---

* இங்கு நாம் ஆண்டிமனி, டின் அயனிகளைக் குறிப்பிடுகிறோம், ஏனென்றால் இந்த பகுப்பாய்வு செய்முறையை எல்லா ஐந்து தொகுதிகளின் எதிர் அயனிகளுடைய கலவைகளின் பகுப்பாய்விற்கு பயன்படுத்தலாம்.

4. Ag^+-ஐப் பிரித்தலும் Hg_2^{++}-ஐக் கண்டறிதலும்: 3-இல் விவரித்துள்ளதுபோல் வீழ்படிவை சூடான நீருடன் வினைப் படுத்திய பின் வடிதாளின்மீது உள்ள கசடை ஒரு சில மில்லி லிட்டர்கள் 2N NH_4OH-டன் வினைப்படுத்து. இதில் AgCl கரைந்து $[Ag(NH_3)_2]Cl$ அணைவு உப்பை கொடுக்கிறது. அப்போது Hg_2Cl_2 வடிதாளின்மீது $[Hg\,NH_2]\,Cl+Hg$ (கருப்பு நிறம்)-ஆக மாறி தங்கிவிடுகிறது. இவ்விதம் NH_4OH-ஆல் வீழ்படிவு கருப்பானால் Hg_2^{++} உள்ளதென்று ஊகிக்கலாம்.*

தொகுதி V அயனிகள் இல்லையென்றால்தான் இப்படி ஊகிப் பதை முடிவாக எடுத்துக்கொள்ளலாம். ஏனென்றால் AgCl ஸ்டேன்னஸ் குளோரைடால் உலோக சில்வர் உண்டாவதால் வீழ்படிவு கருப்பாக மாறலாம். அப்படியென்றால் தொகுதி V அயனிகள் இருந்தால்தான் 7 (அ)-இல் விவரித்துள்ளது போல் மெர்க்குரிக்கான உறுதிப்படுத்தும் சோதனைகளை செய்த பின்னரே Hg_2^{++} இருப்பது பற்றிய முடிவெடுக்க முடியும். 5-இன்படி அம்மோனியா சேர்ந்த கரைசலையும் 6-இன்படி கசடையும் ஆராய வேண்டும்.

5. Ag^+-ஐ கண்டறிதல்: அம்மோனியா சேர்ந்த கரைசலின் ஒரு பகுதிக்கு ஒரு சொட்டு பினாப்தலின் நிறங்காட்டியையும் நிறம் மறையும் வரை HNO_3-ம் சேர். AgCl வீழ்படிவு (அல்லது கலங்கல்) உண்டானால் சில்வர் உள்ளதென்று பொருள். மிகுந்த அளவில் Hg_2^{++} இருந்தால் சில்வருக்கான வினை நிகழாவிட்டால் அதை நம்ப இயலாது, ஏனென்றால் Ag^+ அயனிகள் முழுவதும் மெர்க்குரி உலோகத்தால் (Hg_2Cl_2-டன் அம்மோனியா வினைப் படுவதால் தோன்றியது) சில்வர் உலோகமாக ஒடுங்குகிறது. இத்தகைய தறுவாய்களில் கரைசலில் Ag^+ இல்லையென்றால் வீழ்படிவில் இருக்கிறதா என்று சோதிக்கவேண்டும். 7(அ).

6. லெட்டை கண்டறிதல் Pb^{++}: 5-இல் விவரித்துள்ளபடி அம்மோனியா சேர்ந்த கரைசலின் நைட்ரிக் அமில சோதனை நேர் முடிவை கொடுத்தால் வடிதாள் மீதுள்ள வீழ்படிவை AgCl முழுவதும் நீங்கும் வரை அம்மோனியாவுடன் வினைப்படுத்து (Ag^+-க்கான சோதனைக்கு எதிர் முடிவு கிடைக்கும் வரை). பிறகு வீழ்படிவை ஒரு முறை நீருடன் கழுவி வடிதாள் மீதே சூடான 30% $CH_3\,COO\,NH_4$ கரைசலுடன் வினைப்படுத்தி வடிநீரை அதே

* $PbSO_4$ அல்லது கார பிஸ்மத் உப்புகள் சோதனைச்சாலை காற்றிலுள்ள H_2S-டன் வினைப்பட்டு சல்பைடுகளாக மாறுவதால் வீழ்படிவு மெதுவாக கருப்பாகிறது.

வினைப் பொருள்கள்	எதிர் அயனிகள்		
	Ag^{+}	Pb^{++}	Hg_2^{++}
அமிலக் கரைசலில் H_2S அல்லது $(NH_4)_2S$	Ag_2S கருப்பு வீழ்படிவு	PbS கருப்பு வீழ்படிவு	HgS+Hg கருப்பு வீழ்படிவு
HCl, குளோரைடுகள்	NH_4OH-இல் * கரையும் AgCl வீழ்படிவு	சூடான நீரில் கரையும் $PbCl_2$ வெண்மையான வீழ்படிவு	Hg_2Cl_2 வெண்மையான வீழ்படிவு NH_4OH-ஆல் ** கருப்பாகிறது
KOH அல்லது NaOH	Ag_2O பழுப்பு நிற வீழ்படிவு	மிகையான காரத்தில் கரையும் $Pb(OH_2)$ *** வெண்ணிற வீழ்படிவு	Hg_2O கருப்பு நிற வீழ்படிவு
மிகையான NH_4OH	$Ag(NH_3)_2^{+}$ அயனிகள் தோன்றுதல்	$Pb(OH)_2$ வெண்ணிற வீழ்படிவு	$[NH_2Hg]NO_3+Hg$ கருப்பு நிற வீழ்படிவு
H_2O	—	—	—
H_2SO_4	—	$PbSO_4$ வெண்ணிற வீழ்படிவு	Hg_2SO_4 வெண்ணிற வீழ்படிவு
$SnCl_2$ அல்லது Na_2SnO_2	Ag-இன் கருப்பு நிற வீழ்படிவு	—	வெண்ணிற வீழ்படிவு சீராக கருப்பாகிறது $Hg_2Cl \longrightarrow Hg$

* $[Ag(NH_3)_2]^{+}$ அணைவு அயனிகள் தோன்றுதல்

** $[NH_2Hg]Cl+Hg$ கருப்பு நிறக் கலவை தோன்றுதல்

*** கிளிசரால் முன்னிலையில் தோன்றாது

**** கிளிசரால் முன்னிலையில் தோன்றும்

அயனிகளின் வினைகள்

Hg^{++}	Cu^{++}	Cd^{++}	Bi^{++}
HNO_3-இல் கரையாத HgS கருப்பு வீழ்படிவு	CuS கருப்பு வீழ்படிவு	CdS மஞ்சள் வீழ்படிவு	Bi_2S_3 கருப்பு வீழ்படிவு
—	—	—	—
HgO மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு	$Cu(SH)_2$ நீல நிற வீழ்படிவு ***	$Cd(OH)_2$ வெண்ணிற வீழ்படிவு	$Bi(OH)_3$ *** வெண்ணிற வீழ்படிவு
$[NH_2Hg]Cl$ வெண்மை நிற வீழ்படிவு	$[Cu(NH_3)_4]^{++}$ ஆழ்ந்த நீல நிற அயனிகள் தோன்றுதல்	$[Cd(NH_3)_4]^{++}$ அயனிகள் தோன்றுதல்	கார உப்புகளின் வெண்ணிற வீழ்படிவு
—	—	—	மிகையான அமிலத்தில் கரையும் BiOCl வெண்ணிற வீழ்படிவு
—	—	—	—
வெண்ணிற வீழ்படிவு சீராக கருப்பாகிறது $Hg_2Cl_2 \longrightarrow Hg$	—	—	Bi கருப்பு நிற வீழ்படிவு

வடிதாள் மூலம் ஒன்று அல்லது இரண்டு தடவை செல்லும்படி செய். இது $PbSO_4$-இல் ஒரு பகுதியை கரைக்கிறது. அந்த கரைசலை K_2CrO_4 அல்லது KI-டன் சோதனை செய்து Pb^{++}-ஐ கண்டறியலாம். வடிதாள் மீதுள்ள கசடை கழுவி 7-இன் படி ஆராய்க.

7. கார உப்புகளை கரைத்தல்: அம்மோனியம் அசிட்டேட்டுடன் வினைப்படுத்தியபோது (6-இன் படி) வடிதாள்மீது கிடைத்த கசடை 10 மி.லி. சூடான 2N HCl-டன் வினைப்படுத்து. இதனால் பிஸ்மத்தின் கார உப்புகள் (தொகுதி V அயனிகளிருந்தால் ஆண்டிமனி, டின் ஆகியவற்றினுடையவைகளும்) கரைகின்றன. தொகுதி V அயனிகள் இல்லையென்று தெரிந்தால் கரைசலைக் கொண்டு Bi^{+++}-க்கான தனிச்சிறப்பான சோதனைகளால் அது உள்ளதா என்று சோதிக்கவேண்டும் (நீருடன் வினை, மிகையான NaOH முன்னிலையில் Na_2SnO_2-டன் வினை முதலியன; பகுதி 72 பார்). இல்லையென்றால் HCl-டன் வினைப்படுத்தி சில்வர் உபதொகுதியைப் பிரிப்பதில் கிடைக்கும் வடிநீருடன் இக் கரைசலைச் சேர் (2-இல் விவரித்துள்ளபடி).

(அ) 5-இல் கூறியபடி வடிநீரைக் கொண்டு Hg_2^{++} முன்னிலையில் Ag^+-க்கு செய்யப்படும் சோதனை முடிவு எதிராயிருந்தால் வீழ்படிவையும் சில்வருக்கு சோதிக்கவேண்டும். 7-இன் படி கசடை HCl-டன் வினைப்படுத்தி பின்னர் பீங்கான் கிண்ணத்திற்கு மாற்றி சிறிதளவு (1—2 மி.லி.) HNO_3 (ஒ.அ 1.2) HCl (ஒ. அ 1.19) கலவையுடன் சூடு செய்யவேண்டும். இதனால் மெர்க்குரி கரைந்து Hg_2Cl_2-ஆக மாறுகிறது, சில்வர் AgCl-ஆக மாறி வீழ்படிவுடனும் தொகுதி II சல்பேட்டுகள், $PbSO_4$ ஆகியவற்றுடனும் (6-இல் விவரிக்கப்பட்டது போல் வீழ்படிவை அம்மோனியம் அசிட்டேட்டுடன் வினைப்படுத்தும்போது பிந்தியது முழுதும் கரையாதிருந்தால்) உள்ளது. கரைசலை நீருடன் விளாவி வடிகட்டி வீழ்படிவை கழுவி வடிதாள் மீதே அம்மோனியாவுடன் வினைப்படுத்து. அம்மோனியா சேர்ந்த கரைசலை 5-இன்படி Ag^+-க்கு சோதித்துப் பார்.

வடிநீருடன் $SnCl_2$ கரைசலை சேர்த்து Hg^{++}-க்கு சோதனை செய்; வெண்ணிற வீழ்படிவு சாம்பல் நிறமாக மாறினால் ($Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$) மெர்க்குரி உள்ளதென்று பொருள்.

(ஆ) வீழ்படிவை அம்மோனியாவுடன் வினைப்படுத்திய பின் கரையாமல் கசடு இருந்தால் அது சூடான NaOH-இல் கரை

கிறதா என்று சோதித்துப் பார் (மேலே (அ) பார்). வீழ்படிவு முழுவதும் கரைந்தால் அது லெட் சல்பேட்டை மட்டும் கொண்டிருக்கும். கசடு ஏதாவது இருந்தால் (பகுதி 38. 1இல் விவரித்துள்ள படி) தொகுதி II சல்பேட்டுகளுக்கு சோதனை செய்து பார்.

8. கரைசலின் அமிலத் தன்மையை சரி செய்தலும் தொகுதி IV எதிர் அயனிகளை ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்தலும்: சிங்க் சல்பைடு வீழ்படிவடையாதபோது தொகுதி IV எதிர் அயனிகள் முழுமையாக வீழ்படிவடைந்தனவா என்பதை உறுதிசெய்ய H^+ அயனிச் செறிவை தகுந்த அளவிற்கு சரிசெய்யவேண்டும். சுமார் 0.3 M (பகுதி 66—1) அளவிற்கு அல்லது $pH \approx 0.5$ க்கு கொண்டுவரவேண்டும். அது பின்வருமாறு செய்யப்படுகிறது. தொகுதி IV-இன் (2 பார்) முதல் உபதொகுதியை பிரிப்பதிலிருந்து கிடைத்த வடிநீரை 7-இல் விவரித்துள்ளபடி கார உப்புகளை கரைக்கும்போது தோன்றும் கரைசலுடன் சேர்த்து செறிவு தெரியாமலுள்ள அமிலத்தை நடுநிலை செய். 25% அம்மோனியா கரைசலை லிட்மஸ்தாளுக்கு காரத்தன்மை காட்டும் வரை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். பிறகு 2N HCl கரைசலையும் சொட்டு சொட்டாக சேர். கடைசி 1—2 துளிகள் கரைசலை அமிலமாக்கவேண்டும். கிட்டத்தட்ட நடுநிலையாயுள்ள இந்த கரைசலுக்கு அதன் கன அளவில் ஐந்தில் ஒரு பங்கு 2N HCl ஐ சேர்த்தால் தேவைப்படும் அமிலத்தன்மை கிடைக்கிறது. (இச்செயல்முறைகளுக்குப் பின் HCl-இல் கரையாமல் கார உப்புகளின் கசடு எஞ்சியிருந்தால் அதை ஒதுக்கிவிடலாம், ஏனென்றால் H_2S-ஐ செலுத்தும்போது கார உப்புகள் முழுவதும் குறைவாகக் கரையும் சல்பைடுகளாக மாறிவிடும்.)

கரைசலை கிட்டத்தட்ட கொதிக்கும் வரை சூடு செய், 10—15 நிமிடங்களுக்கு. இதன் மூலம் H_2S-ஐ மெதுவாக செலுத்து, சம கன அளவு குளிர்ந்த வாலை வடி நீரை சேர். மீண்டும் ஹைட்ரஜன் சல்பைடை 5—10 நிமிடங்களுக்கு செலுத்து.* 1—2 மி.லி. திரவத்தை வடிகட்டி சம கனஅளவு புதிதாக தயாரிக்கப்பட்ட H_2S நீரை** சேர்த்து வீழ்படிவடைதல் முழுமையாயிற்றா என்று

* ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்வதற்கான பல்வேறு நிபந்தனைகளின் உட்பொருள்கள் பகுதி 65இல் விளக்கப்பட்டுள்ளன.

** H_2S நீரை பயன்படுத்துவதிலுள்ள மற்றொரு பயன் கரைசலின் மிகையான அமிலத் தன்மையால் வீழ்படிவடைதல் அரைகுறையாயிருந்தால் அது தவிர்க்கப்படுகிறது. இருப்பினும் இது புதிதாக தயாரிக்கப்பட்டதாகவும் H_2S-ன் நாற்றம் அதிகமாகவுள்ளதாகவும் இருக்க வேண்டும்.

சோதித்துப் பார். வீழ்படிவு உண்டானுல் கரைசல் முழுவதையும் மீண்டும் நீரினுல் விளாவி H_2S வாயுவை மீண்டும் செலுத்து. வீழ்படிவடைதல் முழுமையானபோது வீழ்படிவை வடிகட்டி H_2S நீரால் கழுவி (சல்பைடுகள் வளிமண்டல ஆக்சிஜனுல் ஏற்றமடைவதை தடுக்க). H_2S நீர் சிறிது NH_4Cl-ம் கொண்டிக்கவேண்டும். வீழ்படிவை 9-இன்படி ஆராய்க.

வடிநீரைக் கொண்டு Zn^{++}-க்கு பின்வருமாறு சோதனை செய். சுமார் 1 மி. லி. வடிநீருக்கு உடனே சம கனஅளவு ஃபார்மேட் தாங்கல் கலவையை* (பகுதி 57.4) சேர்த்து கரைசல் மூலம் H_2S-ஐ சில நிமிடங்கள் செலுத்து. மிகையான HCl-இல் கரையக்கூடிய வெண்ணிற வீழ்படிவாக ZnS தோன்றினுல் Zn^{++} உள்ளதென்று பொருள்.

வடிநீரைக் கொண்டு 14-இல் விவரித்துள்ளபடி தொகுதிகள் III, II, I-ஐ ஆராய்க.

9. வீழ்படிவடைந்த சல்பைடுகளை கரைத்தலும் Hg^{++}-ஐப் பிரித்தலும் : தொகுதி IV சல்பைடுகளைக் கொண்ட வீழ்படிவை பீங்கான் கிண்ணத்திற்கு மாற்றி வினையை தூண்ட ஒரு சில சொட்டுகள் KNO_2 கரைசலை சேர்த்து 2N HNO_3-டன் புகை நீக்கும் அறையில் கொதிக்க வை. HgS** தவிர மற்ற எல்லா சல்பைடுகளும் இதில் கரைகின்றன. HgS (கருப்பு) அல்லது $Hg(NO_3)_2 \cdot 2\,Hg_2S$ (வெண்மை), சல்பர் ஆகியவற்றைக் கொண்ட கரையாத கசடை வடிகட்டி, கழுவு 10-இல் விவரித்துள்ளதுபோல் ஆராய்க. Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++}, Pb^{++} உள்ள வடிநீரை [HCl-ஆல்

---

* பகுதி 60.2-இல் விவரிககப்பட்டுள்ள HCl முன்னிலையில் Zn^{++}-க்கான சோதனையையும் பயன்படுத்தலாம், ஆனுல் முதலில் கரைசலிலிருந்து H_2S-ஐ நீக்க வேண்டும் (14 பார்), 2—3 அடர் HNO_3-இன் சொட்டுகளுடன் 1 மி. லி. கரைசலை கொதிக்க வைத்து Fe^{++}-ஐ (Fe^{+++} ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் ஒடுக்கமடைந்ததால் தோன்றியது) ஏற்றம் செய்யவேண்டும். இதை செய்யவில்லையென்றுல் கரைசலில் தங்கியிருந்து வளிமண்டல ஆக்சிஜனுல் (ஒரு பகுதி) Fe^{+++}-ஆக ஏற்றமடைகிறது, H_2S-ஐ செலுத்தும் போது ZnS-ஐ ஒத்த சல்பர் வீழ்படிவடையும்.

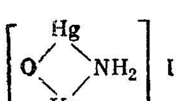
** தொகுதி IV-இன் மற்ற எதிர் அயனிகளிலிருந்து Hg^{++}-ஐ பிரித்தல் அவ்வளவு நுட்பமானதல்ல. குறிப்பாக வீழ்படிவடைந்த சல்பைடுகளி லிருந்து Cl^- அயனிகளை கழுவி நீக்காவிட்டால் HgS-இல் குறிப்பிட்ட அளவு HNO_3-இல் கரைகிறது. கரைந்து Hg^{++} கரைசலில் Cu^{++}, Cd^{++} ஆகியவற்றை கொண்டிருக்கும். இந்த அயனிகளை பிரிக்கப் பயன்படும் முறைகளில் Cu^{++}-டன் Hg^{++} மெர்க்குரிக் சல்பைடு HgS வீழ்படிவடைகிறது. Cd^{++}-ஐ கண்டறிவதில் Hg^{++} குறுக்கிடுவதில்லை.

வீழ்படிவடையாத பகுதி; [பகுதி 66, 2 (c) பார்] 11-இன்படி ஆராய்க. பகுதி 71(4)-இல் விவரித்தபடி கார கிளிசரால் முறையாலும் ஆராயலாம்.

10. Hg^{++}-ஐ கண்டறிதல்: பீங்கான் கிண்ணத்திற்கு வீழ்படிவை மாற்றி குறைந்தபட்ச அளவு இராஜத் திராவகத்துடன் சூடு செய்து (புகை நீக்கும் அறையில்) கரை. கரைசலை கவனமாக ஆவியாக்கி சுமார் 1 மி. லி.-க்கு கன அளவை குறை (உலர்ந்த நிலைக்கு சூடு செய்யவேண்டாம், இல்லையென்றால் $HgCl_2$ ஆவியாகும்), நீருடன் விளாவி, வடிகட்டி, $SnCl_2$-டன் Hg^{++}-க்கு சோதனை செய். வெண்மை நிற வீழ்படிவு மிகையான ஸ்டேன்னஸ் குளோரைடால் கருப்பானால் ($Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$) மெர்க்குரி இருப்பதை காட்டுகிறது.

11. மிகையான HNO_3-ஐ நீக்குவதும் Pb^{++}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்தலும்: HgS-ஐ பிரித்தலில் (9 பார்) கிடைத்த கரைசலுக்கு ஒரு சில மில்லி லிட்டர்கள் 2N H_2SO_4-ஐ சேர்த்து ஒரு பீங்கான் கிண்ணத்தில் SO_3-இன் அடர் வெண்புகை* தோன்றும் வரை (புகை நீக்கும் அறையில்) ஆவியாக்கு. இதனால் HNO_3 நீங்குகிறது; இதன் முன்னிலையில் Pb^{++}-ஐ முழுவதும் $PbSO_4$-ஆக வீழ்படிவடையச் செய்ய இயலாது. இது Cu^{++}-ஐ பிரிப்பதில் காப்பராகவும் Cd^{++}-ஐ கண்டறிவதில் CdS-ஆகவும் குறுக்கிடுகிறது. அதே சமயத்தில் எல்லா நைட்ரேட்டுகளும் சல்பேட்டு

Hg^{++}-ஐ கண்டறிவதற்கான பின்வரும் மாற்று முறையையும் பயன்படுத்தலாம், வீழ்படிவை 1—2 மி.லி. அடர் HCl சிறிது KI கரைசல் கலவையுடன் இலேசாக சூடு செய். இது HgS-ஐ கரைத்து $K_2[HgI_4]$-ஐ கொடுக்கிறது. கசடை வடிகட்டு. வடிநீரை கொதிக்க வைத்து H_2S-ஐ நீக்கு, ஒருசில சொட்டுகள் 2N NH_4OH-ஐ சேர்த்து குளிரவை; மேலும் மிகையான அடர் NaOH (25%) கரைசலைச் சேர்.



செம்பழுப்பு நிற வீழ்படிவாகத் தோன்றினால் மெர்க்குரி உள்ளதென்று அறியலாம்.

* SO_3 காற்றிலுள்ள நீராவியுடன் சேரும்போது தோன்றும் H_2SO_4-இன் மிகச் சிறிய திரவ சொட்டுகள் SO_3 புகையில் (மிகச் சரியாக, பனி) உள்ளன. முதலில் வெளிப்படும் வெளிரிய HNO_3 ஆவியுடன் இதைக் குழப்பிக் கொள்ளக்கூடாது. SO_3 தோன்றும்போது கிண்ணத்தில் திரவம் ஏதும் இருக்காது.

களாக மாற்றப்படுகின்றன (இந்த இரண்டு அமிலங்களில் H_2SO_4 குறைவாக ஆவியாவது).

பீங்கான் கிண்ணத்திலுள்ள கசடை குளிர்வித்து கவனமாக* நீரை சேர்க்கவும்.

$PbSO_4$ வீழ்படி உண்டானுல் வடிகட்டு. லெட்டை உறுதி செய்ய வீழ்படிவை 30% CH_3COONH_4-இல் கரைத்து K_2CrO_4 அல்லது KI-டன் Pb^{++}-க்கு சோதனை செய்

Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++}-டன் மிகையான H_2SO_4-ஐ கொண்ட கரைசலை 12-இன் படி ஆராய்க.

12. Bi^{+++}-ஐப் பிரித்தலும் கண்டறிதலும் : கரைசலுக்கு மிகையான NH_4OH (திரவத்திலிருந்து அம்மோனியாவின் நாற்றம் நன்கு வீசும் வரை) சேர். இதனுல் Bi^{+++} கார உப்பு களாக (வெண்மை) வீழ்படிவடைகிறது, Cu^{++}-ம், Cd^{++}-ம் கரைசலில் $[Cu(NH_3)_4]^{++}$, $[Cd(NH_3)_4]^{++}$, $[Cd(NH_3)_4]^{++}$ அணைவு களாக உள்ளன. வடிகட்டி வீழ்படிவை கழுவு

வீழ்படிவை பின்வருமாறு உலோகமாக ஒடுக்கம் செய்து Bi^{+++}-ஐ கண்டறி. 2N NaOH 3—4 மி.லி. கரைசலுக்கு அதன் கன அளவில் $\frac{1}{4}$-லிருந்து $\frac{1}{5}$-பங்கு $SnCl_2$-ஐ சேர். இதனுல் சோடியம் ஸ்டேன்னேட் Na_2SnO_2 தோன்றுகிறது. இதை வடிதாள் மீதுள்ள வீழ்படிவுடன் சேர். கறுப்பு நிறம் தோன்றினுல் Bi^{+++} உள்ள (பகுதி 72) தென்று பொருள்.

13-இல் விவரித்துள்ளபடி Bi^{+++} வீழ்படிவடைதலிலிருந்து பெற்ற வடிநீரை ஆராய்க.

13. Cu^{++}, Cd^{++}-ஆகியவற்றை கண்டறிதல் : $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ அணைவு அயனி இருப்பதால் வடிநீர் நீலமாக இருந்தால் காப்பர் இருக்கிறதென்று கூறலாம். நிறம் தெளிவாயில்லையென்றுல் வடிநீரின் ஒருபகுதியை CH_3COOH-ஆல் அமிலப்படுத்தி $K_4Fe(CN)_6$-டன் வினைப்படுத்தும் நுட்பமான வினையால் Cu^{++}-க்கு சோதனை செய்.

Cu^{++} இல்லையென்றுல் அம்மோனியா சேர்ந்த கரைசலை 2N HCl-ஆல் இலேசாக அமிலப்படுத்தி H_2S-ஐ செலுத்து. மஞ்சள் நிற CdS வீழ்படிவு தோன்றினுல் Cd^{++} உள்ளதென்று பொருள்.

---

* அடர் சல்பூரிக் அமிலத்தில் $PbSO_4$ கரைகிறது, கரைசலை நீருடன் விளாவும்போதுதான் இது வீழ்படிவடைகிறது.

Cu^{++} முன்னிலையில் Cd^{++}-க்கு பின்வருமாறு சோதனை செய்.

அம்மோனியா சேர்ந்த கரைசலை 2N HCl-ஆல் இலேசாக அமிலப்படுத்தி சூடு செய்து Cu^{++}, Cd^{++}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்ய H_2S-ஐ செலுத்து. வீழ்படிவடைந்த காப்பர் கேட்மியம் சல்பைடுகளை வடிகட்டி கொதிக்கும் வரை சூடு செய்யப்பட்ட 3–5 மி. லி. 1N HCl-டன் வீழ்படிவை வடிதாள்மீது வினைப்படுத்து. (1N HCl தயாரிக்க 2N அமிலத்தை சம கன அளவு நீருடன்* கலக்கவேண்டும்.) இது CdS-ஐ கரைக்கிறது. அப்போது குறைவான கரைதிறன் பெருக்கம் உள்ள காப்பர் சல்பைடு வடிதாள் மீதே தங்கி விடுகிறது. வடிநீருடன் அதைப்போன்று இரண்டு மடங்கு கன அளவு நீரை சேர்த்து H_2S-டன் வினைப் படுத்தி Cd^{++}-க்கு சோதனை செய்.

14. தொகுதிகள் **III, II, I** எதிர் அயனிகளை கண்டறிவதற் கான கரைசலை தயாரித்தல் : தொகுதி IV சல்பைடுகளைப் பிரித்த பின் (8 பார்) கிடைக்கும் வடிநீரை புகை நீக்கும் அறையில் கொதிக்க வைத்து H_2S-ஐ நீக்கு, வீழ்படிவடைந்த சல்பரை வடிகட்டு, சுமார் 20 மி. லி.-க்கு ஆவியாக்கு. (பகுதி. 60-3.) விவரித்துள்ளபடி கரைசலைக்கொண்டு தொகுதிகள் III, II, I-க்கு சோதனை செய்.

தொகுதி IV இரண்டாவது உபதொகுதியின் பகுப்பாய் விற்கான கார கிளிசரால் செய்முறை

1. Cu^{++}, Bi^{+++}, Pb^{++}-லிருந்து Cd^{++}-ஐப் பிரித்தல் : தொகுதி IV சல்பைடுகளை கரைத்தபோது (9 பார்) கிடைத்த நைட்ரிக் அமிலக் கரைசலுக்கு நீருடன் விளாவப்பட்ட கிளிசராலை (1:1) சேர். 6N NaOH-ஐ கரைசல் காரத் தன்மை அடையும் வரை சொட்டு சொட்டாகச் சேர்த்து மேலும் 8—10 சொட்டுகள் சேர். சோதனைக் குழாயிலுள்ளவற்றை நன்கு கலக்கு.

Cu^{++}, Bi^{+++}, Pb^{++} அயனிகள் கிளிசராலுடன் அணைவுகளை கொடுப்பதால் கரைசலிலும் Cd^{++}, $Cd(OH)_2$-ஆக வீழ்படி வாகவும் உள்ளன. கரைசலை 1 நிமிடம் சூடு செய்து, வீழ்படிவை வடிகட்டி மற்ற உலோகங்களின் ஹைட்ராக்சைடுகளை (குறிப்பாக

---

* வடிகட்டிய கரைசலை மீண்டும் சூடு செய்து வடிதாள்மீது வீழ்படி வுடன் வினைப்படுத்துவது மிகவும் நன்மை பயப்பது.

தொகுதி IV—I எதிர் அயனிகளின்

1. NH_4^+ , Fe^{++} , Fe^{+++}-க்கான முன்னோடிச் சோதனைகள்

2. தொகுதி IV-இன் முதல் உபதொகுதியை HCl-ஆல் பிரித்தல்

3 வீழ்படிவு: AgCl, $PbCl_2$ (பகுதி), $PbSO_4$, Hg_2Cl_2. BiOCl, தொகுதி II சல்பேட்டுகள்
சூடான நீருடன் வினைப்படுத்து

வீழ்படிவு: AgCl, $PbSO_4$, Hg_2Cl_2, BiOCl
தொகுதி II சல்பேட்டுகள்
4. வீழ்படிவை NH_4OH கரைசலுடன் வினைப் படுத்து.

கரைசல்: $PbCl_2$
Pb^{++}-க்கு சோதனை செய்.

வீழ்படிவு: $[HgNH_2]Cl$+Hg (கறுப்பாக), $PbSO_4$
BiOCl, Ag, தொகுதி II சல்பேட்டுகள்
6. வீழ்படிவை CH_3COOH கரைசலுடன் வினைப் படுத்து.

கரைசல்: $[Ag(NH_3)_2]Cl$
5. Ag^+-க்கு சோதனை செய்.

வீழ்படி: $PbSO_4$ (ஒரு பகுதி), BiOCl, $[Hg\ NH_2]Cl$ (ஒரு பகுதி)*, Hg, Ag, தொகுதி II சல்பேட்டுகள்
7. BiOCl-ஐ 2N HCl-இல் கரை.

கரைசல்: Pb^{++}
Pb^{++}-க்கு சோதனை செய்

வீழ்படிவு: $PbSO_4$ $[HgNH_2]Cl$ (ஒரு பகுதி) Hg, Ag, தொகுதி II சல்பேட்டுகள்
சில்வருக்கு சோதனை (7, அ பார்)
தொகுதி II சல்பேட்டுகளுக்கும் சோதனை செய் (7, ஆ பார்)

கரைசல்: Bi^{+++} (HCl). 2-இல் HCl-டன் வினைப் படுத்தியபோது கிடைத்த கரைசலுக்கு சேர்.

---

* வீழ்படிவை CH_3COONH_4-டன் வினைப்படுத்தினால் (6-ன் படி) கணிசமான அளவு $[Hg\ NH_2]Cl$ கரைகிறது.

கலவைகளுடைய பகுப்பாய்வு

கரைசல்: Pb^{++} (ஒரு பகுதி), Hg^{++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++}, தொகுதிகள் III, II, I-இன் எதிர் அயனிகள் (HCl)

8. அமிலத் தன்மையை சரிசெய்து தொகுதி IV-இன் இரண்டாவது உப தொகுதியை H_2S-ஆல் வீழ்படிவடையச் செய்.

- **வீழ்படிவு:** PbS, HgS, CuS, CdS, Bi_2S_3
  9. வீழ்படிவை சூடான நீர்த்த HNO_3-டன் வினைப்படுத்து
  - **வீழ்படிவு:** HgS (கறுப்பு) அல்லது $Hg(NO_3)_2$ 2HgS (வெண்மை) மேலும் S
    10. Hg^{++}-க்கு சோதனை செய்
  - **கரைசல்:** Pb^{++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++} (HNO_3)
    11. SO_3 புகை தோன்றும் வரை H_2SO_4-டன் ஆவியாக்கி HNO_3-ஐ நீக்கி Pb^{++}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய். நீருடன் விளாவு.
    - **வீழ்படிவு:** $PbSO_4$ CH_3COONH_4-இல் கரை Pb-க்கு சோதனை செய்
    - **கரைசல்:** Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++} (H_2SO_4)
      12. NH_4OH-ஆல் Bi^{+++}-ஐ பிரி.
      - **வீழ்படிவு:** கார Bi உப்புகள் Bi^{+++}-க்கு சோதனை செய்
      - **கரைசல்:** $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ $[Cd(NH_3)_4]^{++}$
        13. Cu^{++}-க்கு சோதனை செய். HCl-டன் அமிலப்படுத்தி Cu^{++}, Cd^{++}-ஐ H_2S-ஆல் வீழ்படிவடையச் செய். வீழ்படிவை (CuS+CdS) சூடான 1N HCl-டன் வினைப்படுத்து
        - **வீழ்படிவு:** CuS ஆராயப்படவில்லை
        - **கரைசல்:** Cd^{++}(HCl) Cd^{++}-க்கு சோதனை செய் (நீருடன் விளாவு. H_2S-ஐ செலுத்து)
- **கரைசல்:** தொகுதிகள் III, II, I எதிர் அயனிகள் (HCl, H_2S). ∴பார்மேட் தாங்கல் கலவை முன்னிலையில் (8 பார்) H_2S-டன் வினைப்படுத்தி Zn^{++}-க்கு சோதனை செய்.
  14. கொதிக்க வைத்து H_2S-ஐ நீக்கு, வீழ்படிவடைந்த சல்பரை வடிகட்டு. அட்டவணை 18-இன் படி ஆவியாக்கி கரைசலை ஆராய்க.

பிஸ்மத்) கிளிசராலைக் கொண்ட 2N காரக் கரைசலால் (2–3 சொட்டுகளிலிருந்து 20 சொட்டுகள் வரை காரம்) இரண்டு தடவை கழுவு. கடைசியாக ஒரு தடவை நீரால் கழுவி 2-இன்படி ஆராய்க. வடிநீரை 3-இல் விவரித்துள்ளபடி ஆராய்க.

2. Cd^{++}-ஐக் கண்டறிதல் : கழுவப்பட்ட வீழ்படிவை 2N HCl-இல் கரை, நீருடன் விளாவு, H_2S-ஐ செலுத்து. மஞ்சள் நிற CdS வீழ்படிவானால் Cd^{++} உள்ளதென்று பொருள்.

குறிப்பு : CdS வீழ்படிவு பிரகாசமான மஞ்சள் நிறத்திற்குப் பதில் ஆழ்ந்த நிறமுள்ளதாயிருந்தால் NaOH-டன் கழுவியபோது சகவீழ்படிவடைந்த காப்பர், பிஸ்மத் ஹைட்ராக்சைடுகள் அரைகுறையாக நீக்கப்பட்டுள்ளன என்பது காரணம். இதை வடிகட்டி பகுதி 71-இல் விவரித்துள்ளபடி சூடான HCl-டன் வினைப்படுத்து. கரைசலை மிகுந்த அளவு நீருடன் விளாவி H_2S-டன் வினைப்படுத்தி Cd^{++}-க்கு சோதனை செய். இதனால் எலுமிச்சை மஞ்சள் நிற CdS வீழ்படிவடைகிறது.

3. Cu^{++}, Pb^{++}, Bi^{+++}-ஐக் கண்டறிதல் : கரைசலை தனித் தனியாக எடுத்துக்கொண்டு Cu^{++}, Pb^{++}, Bi^{+++} ஆகியவற்றிற்கு சோதனை செய்.

(அ) Cu^{++}. நீல நிறமிருந்தால் Cu^{++} உள்ளதை குறிக்கிறது. நிறம் தெளிவாக இல்லாமல் அல்லது நிறமற்றிருந்தால் வடிநீரின் ஒரு பகுதியை CH_3COOH-டன் அமிலப்படுத்தி $K_4[Fe(CN)_6]$ கரைசலைச் சேர். செம்பழுப்பு நிற $Cu_2[Fe(CN)_6]$ வீழ்படிவு தோன்றினால் Cu^{++} இருப்பதை அறியலாம்.

(ஆ) Pb^{++}. வீழ்படிவின் மற்றொரு பகுதியுடன் அடர் CH_3COOH கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர்த்து அமிலப் படுத்தியபின் K_2CrO_4-ஐ சேர். கடுங்காரங்களில் கரையும் மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக $PbCrO_4$ தோன்றினால் Pb^{++} உள்ளது.*

(இ) Bi^{+++}. 1 மி. லி. $SnCl_2$-க்கு 4–5 மி.லி. 2N NaOH-ஐ சேர். அப்போது சோடியம் ஸ்டேனைட், Na_2SnO_2 தோன்று கிறது. அறியவேண்டிய காரக்கரைசலை இதற்கு சேர்.

Bi^{+++} இருந்தால் கறுப்பு நிறத்தில் உலோக பிஸ்மத் வீழ்படி வடைகிறது.

---

* போதுமான அளவு அசிட்டிக் அமிலம் இல்லையென்றால் மஞ்சள்நிற பிஸ்மத்தைல் குரோமேட் வீழ்படிவடையலாம்; இதை தோற்றத்தில் $PbCrO_4^{-}$-லிருந்து பிரித்தறிய முடியாது, ஆனால் இது கடுங்காரங்களில் கரைவதில்லை. அடர் அசிட்டிக்அமிலத்தில் கரைகிறது.

வினாக்களும் கணக்குகளும்

1. (அ) தொகுதிகள் I, II (ஆ) தொகுதி III-லிருந்து தொகுதி IV எவ்வாறு வேறுபட்டுள்ளது?

2. தொகுதி IV எவ்வாறு உபதொகுதிகளாக பிரிக்கப்பட்டுள்ளது?

3. தொகுதி III சல்பைடுகள் போலல்லாது தொகுதி IV சல்பைடுகள் நீர்த்த HCl, H_2SO_4-இல் ஏன் கரைவதில்லை என்று விளக்கு. அவைகளுடன் HNO_3 எவ்வாறு வினைப்படுகிறது? காப்பர், பிஸ்மத் சல்பைடுகளுடன் HNO_3 வினைப்படும் வினைகளுக்கான சமன்பாடுகளை எழுது. மெர்க்குரிக் சல்பைடை எவ்வாறு கரைப்பது? இவ்வினைக்கான சமன்பாட்டை எழுது.

4. தொகுதிகள் I, II, III, IV-இல் எல்லா எதிர் அயனிகளையும் கொண்ட கரைசலை அம்மோனியம் சல்பைடுடன் வினைப்படுத்தும்போது வீழ்படிவடையும் அயனிகள் யாவை?

5. தொகுதி IV-இன் இரண்டாவது உபதொகுதியை H_2S-ஆல் வீழ்படிவடையச் செய்யுமுன்பு கரைசலை ஏன் அமிலப்படுத்த வேண்டும் என்று விளக்கு.

6. தொகுதி IV-ஐ H_2S-ஆல் வீழ்படிவடையச் செய்யுமுன்பு கரைசலை அமிலப்படுத்த பின்வரும் அமிலங்கள் ஏன் ஏற்றதல்ல என்று விளக்கு: (அ) சல்பூரிக்; (ஆ) நைட்ரிக்; (இ) அசிட்டிக்.

7. தொகுதி IV எதிர் அயனிகளை ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்வதற்கு H^+ அயனிச் செறிவு எவ்வளவு இருக்கவேண்டும்? வீழ்படிவடைதலின்போது கரைசலின் அமிலத்தன்மை (அ) மிக அதிகமாக; (ஆ) மிகக் குறைவாக இருந்தால் பகுப்பாய்வில் என்ன தவறுகள் ஏற்படும் என்று விளக்கு.

8. ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்யும்போது முதலில் ஏன் சூடான கரைசலை பயன்படுத்த வேண்டும் என்று விளக்கு. அடுத்து அதை ஏன் குளிர்ந்த நீருடன் விளாவ வேண்டும்?

9. வீழ்படிவடைந்த தொகுதி IV சல்பைடுகளை ஏன் தாமதிக்காமல் வடிகட்ட வேண்டும் என்று விளக்கு.

10. AgCl மீது அம்மோனியா கரைசலின் வினை என்ன? தோன்றும் கரைசலைக் கொண்டு Ag^+-ஐ எவ்வாறு கண்டறியலாம்?

11. Hg_2Cl_2 மீது NH_4OH-இன் வினை என்ன?

12. சில்வர் குளோரைடு, புரோமைடு, அயோடைடு கரைசல்களின் மீது அம்மோனியா, பொட்டாசியம் சயனைடு ஏற்படுத்தும் விளைவுகளை ஒப்பிடு, வேறுபாடுகளை விளக்கு.

13. வீழ்படிவடைந்த மற்ற பொருள்களிலிருந்து (அ) $PbCl_2$; (ஆ) $PbSO_4$; (இ) கார பிஸ்மத் (அல்லது ஆண்டிமனி, டின்) உப்புகளை எவ்வாறு பிரிப்பது என்று விளக்கு.

14. தொகுதி IV எதிர் அயனிகள் எல்லாவற்றின் நைட்ரேட்டுகள் அடங்கிய கலவைக்கு மிகையான (அ) கடுங்காரம் (ஆ) அம்மோனியா கரைசல் சேர்க்கப்படுகிறது. கரைசலில் என்ன சேர்மங்கள் இருக்கும், ஒவ்வொரு தறுவாயிலும் என்ன வீழ்படிவு தோன்றுகிறது என்று கூறு. உன் விடையை சமன்பாடுகளால் விளக்கு.

15. கேட்மியம் அணைவு சயனைடிலிருந்து H_2S கேட்மியம் சல்பைடை வீழ்படிவடையச் செய்கிறது, ஆனால் அதை ஒத்த காப்பர் சேர்மத்தி லிருந்து ஏன் காப்பர் சல்பைடு வீழ்படிவடைவதில்லை?

16. தொகுதி IV-இன் இரண்டாவது உபதொகுதி பகுப்பாய்வின் கார கிளிசரால் முறையின் கருத்தை விளக்கு.

17. பிஸ்மத் குளோரைட், நைட்ரேட் கரைசல்களை நீருடன் விளாவும் போது என்ன நிகழ்கிறது?

18. (அ) Bi^{+++}-ஐ கண்டறிய (ஆ) Cu^{++}, Cd^{++}-லிருந்து Bi^{+++}-ஐ பிரிக்க என்ன வினைகள் பயனாகின்றன?

19. தொகுதி IV-இன் இரண்டாவது உபதொகுதி பகுப்பாய்வின் போது, ஏன் கரைசலை SO_3 புகை தோன்றும்வரை ஆவியாக்க வேண்டும் என்று விளக்கு. இப்புகை என்ன? இதன் தோற்றம் எதைக் குறிப்பிடு கிறது?

20. Cu^{++}, Cd^{++} அயனிகளை கண்டறிவதையும் பிரிப்பதையும் விளக்கு. அவைகளை பிரிப்பதன் அடிப்படையை விளக்கு.

21. Hg^{++} எவ்வாறு கண்டறியப்படுகிறது? தொகுதி IV எதிர் அயனிகளிலிருந்து இது எவ்வாறு பிரிக்கப்படுகிறது?

22. ஒரு கலவையில் $AgNO_3$, $CuSO_4$, $FeCl_3$, $KMnO_4$ திண்ம உப்புகள் உள்ளன. இதை நீரில் கரைத்து பகுப்பாய்வு செய்யும்போது நிகழும் செயல் முறைகளை விவரி; சமன்பாடுகளால் உன் விடையை விளக்கு.

6. தொகுதி V எதிர் அயனிகள்

74. தொகுதி V எதிர்அயனிகளின் பொதுவான பண்புகள். தயோ உப்புகள்.

பகுப்பாய்வு தொகுதி V ஆர்சனிக், ஆண்டிமனி, டின் அயனிகளை கொண்டுள்ளது. தொகுதிகள் IV, V-ஐ பிரிப்பதற்கு இந்நூலில் ஏற்றுக்கொண்டுள்ள முறையில் ஈரிணைதிறன் மெர்க்குரி தொகுதி V*-இல் காணப்படுகிறது.

இவ்வுலோகங்களின் சல்பைடுகள் குறைவான கரைதிறன் பெருக்கங்களை பெற்றுள்ளன. தொகுதி IV சல்பைடுகளைப் போல் இவைகள் நீர்த்த அமிலங்களில் கரையாமலும் அமிலக் கரைசலில் (0·5 = pH-இல்) ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவும் அடைகின்றன.

தொகுதி V சல்பைடுகள் Na_2S, K_2S அல்லது $(NH_4)_2S$-இல் கரைந்து தயோ உப்புகளை கொடுக்கின்றன. இவ்வகையில் தொகுதி V தொகுதி IV-லிருந்து வேறுபட்டுள்ளது. சான்றாக,

$SnS_2 + Na_2S = Na_2SnS_3$ சோடியம் தயோஸ்டேன்னேட்.

$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_3$ அம்மோனியம் தயோ ஆர்செனேட்.

இவ்வினைகளின் அயனிச் சமன்பாடுகள் $SnS_2 + S^{--} = SnS_3^{--}$

$$As_2S_3 + 3S^{--} = 2AsS_3^{---}$$

தயோஸ்டேன்னிக் அமிலம் H_2SnS_3, தயோஆர்சினியஸ் அமிலம் H_3AsS_3 முதலிய தயோ அமிலங்களின் உப்புகள் தயோ

---

* Hg^{++} வினைகளுக்கு பகுதி 69 பார்.

உப்புகளாகும். இந்த அமிலங்களின் இயைபு இதையொத்த ஆக்சி அமிலங்களினுடையதை ஒத்துள்ளன. அதாவது ஆக்சிஜன் அணுக்கள் அதையொத்த சல்பர் அணுக்களால் வெளியேற்றப் பட்டுள்ளன. சான்றாக;

ஆர்சினியஸ் அமிலம் H_3AsO_3 — தயோஆர்சினியஸ் அமிலம் H_3AsS_3

ஆர்செனிக் அமிலம் H_3AsO_4 — தயோஆர்செனிக் அமிலம் H_3AsS_4

ஆண்டிமொனஸ் அமிலம் H_3SbO_3 — தயோ ஆண்டிமொனஸ் அமிலம் H_3SbS_3

ஆண்டிமொனிக் அமிலம் H_3SbO_4 — தயோ ஆண்டிமொனிக் அமிலம் H_3SbS_4

ஸ்டேன்னிக் அமிலம் H_2SnO_3 — தயோஸ்டேன்னிக் அமிலம் H_2SnS_3

தயோ உப்பு உண்டாகும் மேற்கண்ட வினைகள் அமில, கார ஆக்சைடுகளிலிருந்து ஆக்சி அமிலங்களின் உப்புகள் தோன்றும் வினையை ஒத்துள்ளன. சான்றாக இந்த வினை

$$SnS_2 + Na_2S = Na_2SnS_3$$

$SnO_2 + Na_2O = Na_2SnO_3$ இதை ஒத்துள்ளது.

தொகுதிகள் I—IV சல்பைடுகளுக்கு மாறாக தொகுதி V சல்பைடுகள் அமிலத்தன்மை பெற்றவை என்பதை இந்த ஒப்பீடு காட்டுகிறது. இவைகளை தயோ அமிலங்களின் தயோ நீரிலி என்று விவரிக்கலாம். ஏனென்றால் தயோ அமிலங்கள் H_2S-ஐ வெளிப்படுத்தும் போது அவற்றை ஒத்த சல்பைடுகள் தோன்று கின்றன. ஆக்சி அமிலங்கள் நீரை இழந்து நீரிலிகளை கொடுப் பதை இவை ஒத்துள்ளன. சான்றாக,

$$H_2SnO_3 = H_2O + SnO_2 \qquad H_2SnS_3 = H_2S + SnS_2$$

$$2H_3AsO_3 = 3H_2O + As_2O_3 \qquad 2H_3AsS_3 = 3H_2S + As_2S_3$$

தொகுதி V சல்பைடுகளின் அமிலத் தன்மை அவற்றை யொத்த தனிமங்களுக்கு தனிம வரிசை அட்டவணையிலுள்ள இடத் துடன் தொடர்பு கொண்டுள்ளது. இவைகள் நீள் வரிசைகளில்

இரண்டாவது பாதியில் தொகுதிகள் IV (Sn) V (As, Sb) ஆகியவற்றில் உள்ளன. இப்பகுதியிலுள்ள தனிமங்களுக்கு அலோகப் பண்புகளும் அதன் காரணமாக அவைகளின் ஆக்சைடுகளும் சல்பைடுகளும் அமிலத்தன்மை பெற்றுள்ளன. பொது விதிப்படி As, Sb போன்ற V தொகுதி தனிமங்களுக்கு குறிப்பாக உயர்ந்த பட்ச ஆக்சிஜனேற்ற நிலையில் அமிலப்பண்பு முனைப்பாக இருக்க வேண்டும். அதாவது As_2S_5, Sb_2S_5 போன்ற சேர்மங்களில் அமிலப் பண்பு முனைப்பாக இருக்கும். தொகுதி IV தனிமமான டின் குறைவான அமிலப்பண்பை பெற்றுள்ளது. SnS_2 போன்ற உயர்ந்த ஆக்சிஜனேற்ற நிலை சேர்மங்களில்தான் அமிலத்தன்மை தோன்றுகிறது. ஈரிணைதிறன் டின்னுடைய SnS கார சல்பைடு. எனவே Na_2S, $(NH_4)_2S$-டன் தயோ உப்புகளை கொடுப்பதில்லை.

இதன் விளைவாக தொகுதி IV-லிருந்து தொகுதி V-ஐ பிரிப்பதில் ஏதாவது ஒரு முறையால் Sn^{++} அயனிகளை Sn^{++++}-ஆக ஏற்றம் செய்யவேண்டிய தேவை ஏற்படுகிறது.

பகுப்பாய்வு தொகுதி V-இன் அயனிகளுடைய வெளி ஷெல் எலக்ட்ரான் அமைப்பு தொகுதி IV எதிர்அயனிகளுடையதை ஒத்துள்ளது.

தொகுதி V அயனிகளின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு: (அ) வெளி ஷெல்லில் 18 அல்லது (18+2) எலக்ட்ரான்கள் (ஆ) முழுமையடையாத வெளி ஷெல், அதாவது, 8—18 எலக்ட்ரான்களுக்கு இடைப்பட்டுள்ளன. ஆனால் உள் ஷெல்களில் 18 அல்லது 32 எலக்ட்ரான்கள் இருக்கவேண்டும். இதனால் மின்முனைவுபடுத்தும் பண்பும் மின் முனைவடையும் பண்பும் அதிகரிக்கின்றன.

தொகுதி IV, V அயனிகளின் வெளி ஷெல்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்பில் ஒற்றுமை இருப்பதால் அமிலக் கரைசலில் ஹைட்ரஜன் சல்பைடுடன் நிகழும் வினைகளும் ஒத்துள்ளன. அதாவது, மிகக் குறைவான கரைதிறன் பெருக்கங்களுள்ள சல்பைடுகள் தோன்றுகின்றன. பகுப்பாய்வு தொகுதிகள் IV, V-ஐ பிரிப்பதற்கு அடிப்படையாக உள்ள சல்பைடுகளுக்கிடையே உள்ள வேதி வேறுபாடுகள் N. I. பிளாக் (N. I. Block) ஆராய்ச்சிகளின்படி இந்த தொகுதிகளின் எதிர்அயனிகளுடைய அயனி மின்னழுத்தங்களுடன் தொடர்பு கொண்டுள்ளன.

அயனி மின்னழுத்தம் என்பது அயனியின் மின்னேற்றத்திற்கு அதன் திறன்மிக்க ஆரத்திற்கு $\frac{Z}{R}$ இடையேயுள்ள விகிதம். அயனி

மின்னழுத்தம் அயனியின் மின்புலத்தினுடைய திறனை தோராயமான அளவு குறிப்பிடுகிறது எனலாம். அயனிகளின் அமில—காரபண்புகளை ஒத்த வெளி எலக்ட்ரான் அமைப்புடன் ஒப்பிடுவதுபோல் அயனி மின்னழுத்தம் அத்தகைய பண்புகளின் தோராயமான ஆதாரமாயுள்ளது. சான்றாக குறைவான அயனி மின்னழுத்த மதிப்புடைய Z/R ஒத்தவெளி எலக்ட்ரான் அமைப்புடைய அயனிகள் கார சல்பைடுகளை கொடுக்கின்றன. எனவே அவைகள் பகுப்பாய்வு தொகுதி IV-ஐ சேர்ந்துள்ள மறுதலையாக $\frac{Z}{R}$ மதிப்பு அதிகமுடைய அயனிகள் அமில சல்பைடுகளை கொடுக்கின்றன (தயோ நீரிலிகள்). இவைகள் கடுங்காரங்களிலும், கார-உலோக சல்பைடுகளின் கரைசல்களிலும் [Na_2S, $(NH_4)_2S$, முதலியன] கரைந்து தயோஉப்புகளை கொடுக்கின்றன. எனவே இவைகள் பகுப்பாய்வு தொகுதி V-இல் அடங்கியுள்ளன.

அட்டவணை 24

தொகுதிகள் IV, V அயனிகள் கொடுக்கும் சல்பைடுகள் வேதிப் பண்புகள் மீது அயனி மின்னழுத்தம் Z/R ஏற்படுத்தும் விளைவு

அயனிகள்	வெளி ஷெல்லின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு	அயனி மின் னழுத்தம் Z/R	சல்பைடின் வேதிப் பண்பு	பகுப் பாய்வு தொகுதி
Au^{+}, Ag^{+}, Cu^{+}, Hg^{++}, Cd^{++} (Zn^{++})*	18 எலக்ட்ரான்கள்	0.7—2.4	காரம்	IV
Sn^{IV}, Ge^{IV}, Sb^{V}, As^{V}	18 எலக்ட்ரான்கள்	5.4—10.6	அமிலம்	V
Pb^{++}, Sn^{++}, Bi^{+++}	18+2 எலக்ட்ரான்கள்	1.5—2.9	காரம்	IV
Sb^{III}, As^{III}	18+2 எலக்ட்ரான்கள்	3.3—4.4	அமிலம்	V

* Zn^{++} எதிர் அயனி செய்முறை ரீதியாக பகுப்பாய்வு தொகுதி III-இல் பகுதி 7. அடங்கியுள்ளது. வெளி எலக்ட்ரான் அமைப்பு தனிம வரிச அட்டவணையில் பெற்றுள்ள இடம், அமிலக் கரைசலில் (pH=2) ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடைவது ஆகியவற்றை நோக்கும்போது தொகுதி III, IV ஆகியவற்றிற்கு இடைப்பட்டதாக அறியப்படுகிறது.

தொகுதி V சல்பைடுகளின் பண்புகள் பற்றி இதுவரை கூறிய வற்றிலிருந்து இவைகளை மற்ற தொகுதிகளிலிருந்து பிரிக்க இரண்டு மாறுபட்ட செயல்முறைகள் தேவைப்படுகின்றன என்று தெரிகிறது :

(அ) அமிலக் கரைசலில் ($pH = 0 \cdot 5$) ஹைட்ரஜன் சல்பைடுடன் வினைப்படுத்தி தொகுதிகள் III, II, I எதிர்அயனிகளிலிருந்து பிரித்தல்; தொகுதி IV-இன் இரண்டாவது உபதொகுதி எதிர் அயனிகள் தொகுதி V-டன் வீழ்படிவடைகின்றன.

(ஆ) தொகுதிகள் IV, V சல்பைடுகள் (H_2S-டன் வீழ்படிவடைதலில் தோன்றிய) கலவையை தொகுதி V சல்பைடுகளை தயோஉப்புகளாக மாற்றும் ஏதாவதொரு வினைப்பொருளுடன் வினைப்படுத்தி தொகுதி IV-ஐ பிரித்தல். தொகுதி IV சல்பைடுகள் வீழ்படிவில் தங்கியுள்ளன. எனவே தொகுதி V-லிருந்து பிரித்து விடலாம். தொகுதி V அயனிகள் முடிவாக மற்ற தொகுதி எதிர்அயனிகளின் கலவைகளிலிருந்து பிரிக்கப்படுவதால் தொகுதி V சல்பைடுகளை கரைத்து தயோஉப்புகளாக்கும் வினைப்பொருள் தொகுதி வினைப்பொருளாகும். பகுப்பாய்வில் இந்நோக்கத்திற்கு பல்வேறுபட்ட பொருள்கள் பயனுகின்றன. சான்றாக அம்மோனியம் பாலிசல்பைடு*, $(NH_4)_2S_2$ அடிக்கடி பயன்படுகிறது. இது ஏற்றியாக இருப்பதால் முதலில் SnS-ஐ, SnS_2-ஆக ஏற்றம் செய்கிறது. SnS_2 கரைந்து தயோ உப்பை கொடுக்கிறது. இது $(NH_4)_2S$-ஐ பயன்படுத்துவதிலுள்ள ஒரு பயன் :

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = SnS_2 + (NH_4)_2S$$

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$

இருப்பினும் $(NH_4)_2S$ பின் வரும் குறைகளை உடைத்தாயிருக்கிறது :

(அ) CuS, HgS-இன் ஒரு பகுதி கரைகிறது.

---

* பாலிசல்பைடுகள் எனப்படும் உப்புகள் H_2S_2, H_2S_3 முதலிய ஹைட்ரஜன் பாலிசல்பைடுகளுக்கு இணையானவை. செய்முறையில் பயன்படும் வினைப்பொருளின் வாய்பாடு $(NH_4)_2S_2$-க்கு சரியாக ஒத்தில்லை. ஆனால் $(NH_4)_2S_2$-லிருந்து $(NH_4)_2S_9$ வரையுள்ள பல்வேறு பாலிசல்பைடுகளின் கலவையாகும். அம்மோனியம் சல்பைடில் $(NH_4)_2S$-இல் சல்பரை கரைத்து இது தயாரிக்கப்படுகிறது. இதில் எப்போதும் மிகையான $(NH_4)_2S$ இருக்கிறது.

(ஆ) வீழ்படிவடைந்த சல்பைடுகள் சல்பரை அதிகமாக கொண்டுள்ளன. கரைசலை அமிலப்படுத்தும்போது மிகையான $(NH_4)_2S_2$ சிதைவதால் சல்பர் தோன்றுகிறது:

$$(NH_4)_2S_2 + 2CH_3COOH = 2CH_3COONH_4 + H_2S\uparrow + \downarrow S$$

(இ) $(NH_4)_2S_2$-ஐ பயன்படுத்தும்போது கிடைக்கப்படும் கலவையை வடிகட்டுதல் பெரும்பாலும் எளிதாயுள்ளது.

இதன் காரணமாகத் தொகுதி V-இன் வினைப்பொருளாக நாம் சோடியம் சல்பைடை Na_2S (நீராற்பகுப்பை குறைக்க NaOH-ஐ கொண்டுள்ளது) பயன்படுத்துவோம்.

நீர்க் கரைசல்களில் கிட்டத்தட்ட முழுவதும் நீராற்பகுப்பு அடையும் சல்பைடுடன் ஒப்பிட்டால் சோடியம் சல்பைடு (எரி சோடா முன்னிலையில்) மிகக் குறைவாக நீராற்பகுப்படைகிறது. ஏனென்றால் இது அதே அமிலத்தினுடைய (H_2S). ஆனால் வீரியமிக்க காரத்தினுடைய உப்பு. எனவே சோடியம் சல்பைடு கரைசல் $(NH_4)_2S$ அல்லது $(NH_4)_2S_2$ கரைசல்களைவிட அதிகமான S^{--} அயனிச் செறிவை பெற்றுள்ளது.

இருப்பினும், HgS-ம் S^{--} செறிவு அதிகமுள்ள கரைசல்களில் கரைந்து தயோ உப்பை கொடுக்கிறது:

$$HgS + Na_2S = NaHgS_2 \text{ அல்லது } HgS + S^{--} = HgS_2^{--}$$

எனவே Na_2S-இல் Hg^{++} அயனிகள் கரைந்து HgS_2^{--} நேர் அயனிகளை கொடுக்கின்றன. இது தொகுதி V தனிமங்களின் தயோ உப்புகளுடைய கரைசலினுள் செல்கிறது. மாறாக $(NH_4)_2S_2$-ஐ தொகுதி வினைப்பொருளாக பயன்படுத்தும்போது வீழ்படிவில் தொகுதி IV எதிர் அயனிகளுடன்* உள்ளது.

ஆக்சைடுகளைப்போல் கார அமில சல்பைடுகளிடையே தெளிவான எல்லையை வரைய முடியாது. ஏனென்றால் இவைகளில் சில

* சில வேளைகளில் தொகுதி V-க்கு NaOH அல்லது KOH-ஐ தொகுதி வினைப்பொருளாக பயன்படுகிறது. இச் சேர்மங்கள் ஆரசெனிக், ஆண்டிமனி, ஸ்டேன்னிக் டின் ஆகியவற்றின் சல்பைடுகளை எளிதில் கரைக்கின்றன, ஆனால் தொகுதி IV சல்பைடுகளை கரைப்பதில்லை. இருப்பினும் HgS-இன் ஒரு பகுதி கரைந்தும் ஒரு பகுதி வீழ்படிவிலும் இருபபதால் நன்மையும் உள்ளது.

வேறுபட்ட சூழ்நிலைகளில் வேறுபட்ட முறையில் செயல்படுகின்றன.

As, Sb, Sn தனிமங்கள் இரண்டு ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகளில் உள்ளன.

As_2O_3	As_2O_5	Sb_2O_3
ஆர்சீனியஸ் நீரிலி	ஆர்செனிக் நீரிலி	ஆண்டிமொனஸ் நீரிலி
Sb_2O_5	SnO	SnO_2
ஆண்டிமொனிக் நீரிலி	ஸ்டேன்னஸ் நீரிலி	ஸ்டேன்னிக் நீரிலி

தனிம வரிசை அட்டவணையில் தனிமங்களுக்கு உள்ள இடங்களுக்கு ஒப்ப இவைகளின் ஹைட்ராக்சைடுகள் சில வேளைகளில் (Sn) காரங்களை நெருங்கியும் சில வேளைகளில் அமிலங்களை (As,Sb) நெருங்கியும் உள்ளன. ஆனால் இவைகள் எப்போதும் இரண்டு பண்புகளையும் கொண்டுள்ளன அதாவது, இவைகள் ஓரளவிற்கு ஈரியல்பு பண்பை பெற்றுள்ளன. சான்றாக ஸ்டேன்னஸ் ஹைட்ராக்சைடு $Sn(OH)_2$ (அல்லது H_2SnO_2) அமிலங்கள் காரங்கள் இரண்டிலும் (பிந்தியவைகளுடன் ஸ்டேன்னேட்டுகளை கொடுக்கிறது) கரைகிறது:

$$Sn(OH)_2+2H^+=Sn^{++}+2H_2O$$

$$H_2SnO_2+2OH^-=SnO_2^{--}+2H_2O$$

எனவே, அமிலக் கரைசல்களில் ஈரிணைதிறன் டின் பெரும்பாலும் Sn^{++} எதிர் அயனிகளாக உள்ளது. ஆனால் காரக் கரைசல்களில் ஸ்டேன்னேட்டுகளின் பிரிகைக்கு ஒப்ப பெரும்பாலும் SnO_2^{--} நேர் அயனிகளை கொடுக்கிறது. இதேபோல் நான்கிணைதிறன் டின் கரைசலில் Sn^{++++} எதிர் அயனிகளாக அல்லது மிகச் சரியாக சொல்வதென்றால் $[SnCl_6]^{--}$ அணைவு அயனிகளாக [அமிலப்படுத்தப்பட்ட $SnCl_4$ கரைசல்களில்] அல்லது SnO_3^{--} நேர் அயனிகளாக (மெட்டா ஸ்டேன்னிக், அமிலத்தின் H_2SnO_3 உப்புகளான ஸ்டேன்னேட்டுகளில்) உள்ளது.

இதையொத்த ஆர்செனிக், ஆண்டிமனி சேர்மங்கள் ஒத்த பண்புகள் பெற்றுள்ளன. ஆர்செனிக் தனிம வரிசை அட்டவணையில் தொகுதி V-இன் ஒற்றை வரிசையில் இருப்பதால் உலோகங்களைவிட அலோகங்களுடன் நெருங்கிய தொடர்பு கொண்டுள்ளன.

இதனுடைய ஆக்சைடுகள் As_2O_3, AsO_5 பின்வரும் அமிலங்களுடன் H_3AsO_3 ஆர்சீனியஸ் அமிலம் H_3AsO_4 ஆர்செனிக் அமிலம் ஒத்துள்ளன. இந்த அமிலங்களும் அதன் உப்புகளும் (ஆர்செனைட்டுகள், ஆர்செனேட்டுகள்) ஆர்செனிக்கின் மிக வழக்கமான சேர்மங்கள். பகுப்பாய்வில் நாம் வழக்கமாக AsO_3^{---}, AsO_4^{---} நேர் அயனிகளை ஆராய்கிறோம். இருப்பினும் ஆர்செனிக் ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் சல்பைடாக வீழ்படிவடைவதால் இவற்றை ஒத்த ஹைட்ராக்சைடுகளின் H_3AsO_3, H_3AsO_4 ஈரியல்பு தன்மையின் காரணமாக ஆர்செனிக் உப்புகரைசல்கள் As^{+++}, As^{+++++}-ஐ கொண்டுள்ளன. இந்த எதிர் அயனிகளிடையே சமநிலை (பகுதி 45) ஏற்படுகிறது என்றெண்ணுவது சரியே. சான்றாக:

$$AsO_3^{---} + 6H^+ \rightleftharpoons As^{+++} + 3H_2O$$

இருப்பினும் As^{+++} செறிவு ஆர்செனைட்டுகளின் நடுநிலைக் கரைசல்களில் மிகக் குறைவாக இருப்பதால் H_2S முன்னிலையில் As_2S_3-இன் கரைதிறன் பெருக்கம் அடையப்படாததால் வீழ்படிவு தோன்றுவதில்லை.

கரைசலை அமிலப்படுத்தினால் சமநிலை வலதுபுறம் நகர்த்தப்பட்டு As_2S_3 வீழ்படிவடைகிறது.

ஆர்செனிக் போலவே ஆண்டிமனியும் செயல்படுகிறது. ஆர்செனிக், ஆண்டிமனி அயனிகளுடன் H_2S இப்படி வினைப்படுவதால் நேர் அயனிகளுடன் சேர்ப்பதற்குப் பதில் எதிர் அயனிகளுடன் சேர்க்கலாம்.

தொகுதி V அயனிகள் அமிலக் கரைசல்களில் மட்டும் ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடைகின்றன என்பதை மேற்கண்டதிலிருந்து அறிகிறோம். As^{+++}, Sb^{+++} முதலிய எதிர் அயனிகள் தோன்றும் பக்கம் சமநிலை நகர்த்தப்படுவது மட்டுமல்லாமல், அமிலத்தை சேர்ப்பதால் தொகுதி V சல்பைடுகள் தோய்தல் அடையவும் இது உதவுகிறது. தொகுதி V சல்பைடுகள் கூழ்மக் கரைசல்களைக் கொடுக்கும் நாட்டத்தை மிகுதியாகக் கொண்டுள்ளன.

தொகுதி V சல்பைடுகளை ஹைட்ரஜன் சல்பைடு நடுநிலை அல்லது அமிலக் கரைசல்களில் வீழ்படிவடையச் செய்யாது. எனவே, மிகையான $(NH_4)_2S$ அல்லது Na_2S-ஆல் இவைகள் வீழ்

படிவடைவதில்லை. ஏனென்றால் இவைகளுக்கிணையான தயோ உப்புகள் கரைசல்களாக தோன்றுகின்றன.

தொகுதி V-க்கு மாருக, தொகுதி VI சல்பைடுகள் ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் அல்லது அதன் கரையும் உப்புகளால் வீழ்படிவடைகின்றன.

75. தொகுதி வினைப்பொருளின் வினை

கரையாத சேர்மங்களாக வீழ்படிவடையச் செய்வதன்மூலம் மற்ற தொகுதிகளின் எதிர் அயனிகளிலிருந்து தொகுதி V முடிவாக பிரிக்கப்படுவதில்லை. தொகுதி IV, V சல்பைடுகளடங்கிய கலவையை Na_2S கரைசலுடன் வினைப்படுத்திஞல் தொகுதி V சல்பைடுகள் கரைகின்றன. தொகுதி IV சல்பைடுகள் கரையாமல் கசடாக உள்ளன. எனவே இந்த தொகுதிக்கு Na_2S தொகுதி வினைப்பொருள் எனவாம்.

சோதனை மூலம் தொகுதி V சல்பைடுகளின் தயாரித்தல், பண்புகளை ஆராய்க; முதலில் இவற்றுடன் சோடியம் சல்பைடு வினைப்படுவதை நோக்கு.

1. ஆர்செனிக். (அ) மூவிணைதிறன் ஆர்செனிக்: 4—5 மி.லி. Na_3AsO_3 அல்லது K_3AsO_3 (மிகுந்த நச்சுத் தன்மையுள்ளது) கரைசலுக்கு அமிலத்தன்மை அடையும்வரை HCl-ஐ சேர்த்து கரைசல் மூலம் H_2S-ஐ செலுத்து. மஞ்சள் நிற As_2S_3 வீழ்படிவடைகிறது.

இவ் வினையை சமன்பாடுகளால் குறிப்பிடலாம்.*

$$2AsO_3^{---}+12H^+ \rightleftharpoons 2As^{+++}+6H_2O$$

$$2As^{+++}+3H_2S=As_2S_3+6H^+$$

$$2AsO_3^{---}+6H^++3H_2S=\downarrow As_2S_3+6H_2O$$

மூலக்கூறு சமன்பாடு

$$2Na_3AsO_3+6HCl+H_2S=\downarrow As_2S_3+6NaCl+6H_2O$$

வீழ்படிவடைந்த As_2S_3-ஐ வடிகட்டி நான்கு பகுதிகளாக பிரி. ஒரு பகுதியை மற்ற சோதனைகளுக்கு வைத்துவிட்டு (HNO_3-டன் வினைப்படுத்துதல்; கீழே பார்) இரண்டாவது பகுதிக்கு Na_2S-ஐ

* பகுதி 74 பார்.

சேர். மூன்றாவது பகுதிக்கு NaOH அல்லது NH_4OH-யும், நான்காவது பகுதிக்கு $(NH_4)_2CO_3$-யும் சேர்.

ஒவ்வொரு தறுவாயிலும் வீழ்படிவு கரைகிறது.*

$$As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3$$

$$As_2S_3 + 6NaOH = Na_3AsS_3 + Na_3AsO_3 + 3H_2O$$

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_3AsS_3 + (NH_4)_3AsO_3 + 3CO_2\uparrow$$

இந்த வினைகளுக்கு அயனிச் சமன்பாடுகளை எழுது.

இந்த வீழ்படிவை காரங்களில் கரைக்கும்போது AsS_3^{---} மட்டுமல்லாமல் ஆர்செனைட் அயனியும் AsO_3^{---} தோன்றுகிறது. As_2S_3 (மேலும் As_2S_5)-இன் மிக முக்கியமான பண்பு $(NH_4)_2CO_3$-இல் கரைவது. இதனால் இதை தொகுதி V-இன் மற்ற சல்பைடுகளிலிருந்து பிரித்தறிய முடிகிறது. இப் பண்பைக் கொண்டு பகுப்பாய்வில் ஆர்செனிக்கை பிரிக்க இயலுகிறது. இந்த வேறுபாட்டிற்குக் காரணம் அம்மோனியம் கார்பனேட்டால் உண்டாக்கப்பட்ட குறைவான pH-இல் (அட்டவணை 15, பார்) முனைப்பான அமிலப் பண்புகளுள்ள சல்பைடுகள் மட்டுந்தான் தயோ உப்புகளை கொடுக்கும் என்பதுதான். ஆர்செனிக் தனிம வரிசை அட்டவணையில் V தொகுதியில் ஒற்றை வரிசையில் இருப்பதாலும் ஆண்டிமனியைவிட குறைவான அணு எடையை பெற்றிருப்பதாலும் கேள்விக்குரிய எல்லா சல்பைடுகளைவிட மிகுந்த அமிலத் தன்மையுள்ள சல்பைடுகளைக் கொடுக்கிறது.

ஆர்செனிக் சல்பைடுகளின் மற்றொரு தனிப்பட்ட தன்மை அவைகள் அடர் HCl-இல் கரையாமலிருப்பதாகும். இப்பண்பைக் கொண்டு பகுப்பாய்வில் ஆண்டிமனி, டின் ஆகியவற்றிலிருந்து ஆர்செனிக்கை பிரிக்க முடிகிறது. As_2S_3-ஐ அடர் HNO_3-இல் அல்லது இராஜத் திராவகத்தில் கரைக்கலாம். As_2S_3 வீழ்படிவில் எஞ்சியுள்ளதைக் கொண்டு இதை சோதனை மூலம் உறுதி செய்யலாம். அமிலம் அல்லது இராஜத் திராவகத்தை சேர்த்து சூடு செய்.

நைட்ரிக் அமிலத்துடன் நிகழும் வினை**

---

* மற்ற சோதனைகளுக்கு கரைசலை வைத்திரு.

** பகுதி 50-இல் இச் சமன்பாடை பெறுவது தரப்பட்டுள்ளது.

$$3As_2S_3+28HNO_3+4H_2O=6H_3AsO_4+9H_2SO_4+28NO\uparrow$$

அல்லது

$$3As_2S_3+10H^++28NO_3^-+4H_2O=6H_3AsO_4+9SO_4^{--}+28NO\uparrow$$

As_2S_3-ஐ ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு, காரம் அல்லது அம்மோனியம் கார்பனேட் கலவையுடன் சூடு செய்து AsO_4^{---} அயனிகளாக எளிதில் மாற்றலாம். சான்றாக,

$$As_2S_3+14H_2O_2+6(NH_4)_2CO_3=2(NH_4)_3AsO_4+3(NH_4)_2SO_4+14H_2O+6CO_2\uparrow$$

தயோ உப்புகளின் முக்கியமான ஒரு பொதுப் பண்பு அவைகள் அமிலங்களால் சிதைவுற்று சல்பைடுகளை வீழ்படிவடையச் செய்வதாகும். Na_2S-ஐ ஆர்சீனியஸ் சல்பைடுடன் வினைப்படுத்தி பெறப்படும் Na_3AsS_3 கரைசலைக் கொண்டு இவ்வினையை நிகழ்த்து.

தயோ உப்புகளுடன் அமிலங்களை வினைப்படுத்தினால் தனி தயோ அமிலங்களின் நிலையில்லாமையின் காரணமாக அவைகளின் உப்புகளிலிருந்து தோன்றியவுடனே சிதைந்து தயோ நீரிலிகளையும் H_2S-ம் கொடுக்கின்றன. சான்றாக:

$$2Na_3AsS_3+6HCl=2H_3AsS_3+6NaCl$$

$$2H_3AsS_3=\downarrow As_2S_3+3H_2S\uparrow$$

அயனிச் சமன்பாடு

$$2AsS_3^{---}+6H^+=\downarrow As_2S_3+3H_2S\uparrow$$

As_2S_3 வீழ்படிவை காரத்துடன் அல்லது அம்மோனியம் கார்பனேட்டுடன் கிடைக்கும் ஆர்செனேட், தயோ ஆர்செனேக் கலவையை அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தும்போது பின்வரும் வினை நிகழ்கிறது.

$$AsS_3^{---}+AsO_3^{---}+6H^+=\downarrow As_2S_3+3H_2O$$

(ஆ) ஐந்திணைதிறன் ஆர்செனிக் $Na_2H\ AsO_4$ (மிகுந்த நச்சுத் தன்மையுள்ளது) போன்றவற்றின் மிதமான அமிலக் கரைசல்கள் மூலம் குளிர்ந்த நிலையில் ஹைட்ரஜன் சல்பைடை நெடுநேரம் செலுத்தினாலும் வீழ்படிவு தோன்றாது. மெதுவாக கரைசல்

கலங்கல் அடைந்து முடிவில் மஞ்சள் நிற As_2S_3 வீழ்படிவடைகிறது.

இதற்குக் காரணம் H_3AsO_3-ஐ விட H_3AsO_4 வீரியமிக்க அமிலம் வீரியம் குறைந்த காரம். எனவே சமநிலை இடது பக்கம் மிகுதியாக நகர்த்தப்படுகிறது. மிதமான கரைசலில் As_2S_5-இன் கரைதிறன் பெருக்கத்தை மிஞ்சும் அளவிற்கு As^{+++++} அயனிச் செறிவு போதுமானதாயில்லை. எனவே H_2S-ஆல் As_2S_5 வீழ்படிவடைவதில்லை. அதே சமயத்தில் ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்த அட்டவணையில் S/S^{--} இரட்டையின் ($E_0=0{\cdot}51V$) இடத்திற்கு ஒப்ப AsO_4^{---} அயனியை AsO_3^{---}-ஆக H_2S ஒடுக்கக்கூடியதாக இருக்கிறது.

$$AsO_4^{---}+H_2S=AsO_3^{---}+H_2O+\downarrow S$$

AsO_4^{---}-க்கு மாறாக AsO_3^{---} அயனி அமிலங்களின் முன்னிலையில் போதுமான அளவு As^{+++} எதிர் அயனிகளைக் கொடுக்கிறது. எனவே ஒடுக்கம் நிகழும்போது பின்வரும் வினை நடைபெற வேண்டும்.

$$2AsO_3^{---}+6H^++3H_2S=\downarrow AsS_3+6H_2O$$

முதல் சமன்பாட்டை 2-ஆல் பெருக்கி இரண்டாவதுடன் கூட்டினால் இவ்வினைக்கான மொத்த சமன்பாடு கிடைக்கிறது:

$$2AsO_4^{---}+6H^++5H_2S=\downarrow As_2S_3+2S+8H_2O$$

AsO_4^{---} ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் AsO_3^{---}-ஆக ஒடுக்கமடைவது மிகவும் மெதுவாக நிகழ்கிறது. இதை தூண்ட கரைசல் 70°-க்கு வீழ்படிவடைதலுக்கு சூடு செய்யப்படுகிறது. வினைவேக மாற்றியான NH_4I*-ஐ ஒன்றிரண்டு சொட்டுகள் சேர்ப்பது நல்லது. இந்த வினைவேக மாற்றி பின்வருமாறு செயல்படுகிறது. அயோடைடு அயனிகள் AsO_4^{---} அயனிகளை AsO_3-ஆக துரிதமாக ஒடுக்கம் செய்கின்றன:

$$AsO_4^{---}+2I^-+2H^+=AsO_3^{---}+I_2+H_2O$$

இருப்பினும், ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்த அட்டவணையில் S/S^{--} இரட்டைக்கு மிகவும் கீழே I_2 ($E_0=0{\cdot}54V$) உள்ளது. இது

* NH_4I கிடைக்காவிட்டால் அயோடினுடைய ஆல்கஹால் கரைசலை பயன்படுத்தலாம். I_2 ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் உடனே I^- அயனிகளாக ஒடுக்கமடைகிறது.

தோன்றியவுடனே H_2S-டன் வினைப்பட்டு தான் மீண்டும் I^- அயனிகளாக ஒடுக்கமடைகின்றன.

$$I_2 + H_2S = 2I^- + 2H^+ + \downarrow S$$

இவ்விதம் I^- அயனிகள் முழுவதும் மீண்டும் தோன்றுகின்றன. அவைகள் வினையால் உட்கவரப்படுவதில்லை; ஆனால் அவைகளின் முன்னிலையில் வினை கணிசமான அளவு தூண்டப்படுகிறது. இதற்குக் காரணம் வினை மேற்கண்ட படிகளில் நிகழ்வது தானாகும். இவைகளின் வேகம் AsO_4^{---} நேரடியாக H_2S-டன் வினைப்படும் வேகத்தைவிட மிக அதிகம்.

மிகையான அடர் HCl முன்னிலையில் குளிர்ந்த* நிலையில் H_2S வேகமாக செலுத்தினால் H_3AsO_4 உப்பிலிருந்து As_2O_5-ஐ வீழ்படிவாக அடையலாம். AsO_4^{---} நேர் அயனிகள் As^{+++++} எதிர் அயனிகளாக மாறுவதை HCl ஊக்குவிக்கிறது. வினை வேகமாக நடைபெறுகிறது. ஐந்திணைதிறன் ஆர்செனிக்கின் சல்பைடு மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு. இது மேற் குறிப்பிடப்பட்ட எல்லா வினைப் பொருள்களுடனும் As_2S_3 போலவே வினைப்படுகிறது. சான்றாக,

$$As_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_4$$

$$AsS_5 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_3AsS_4 + (NH_4)_3AsO_3S + 3CO_2\uparrow$$

$(NH_4)_3AsO_3S$ ஆக்சி-தயோ உப்பு. $(NH_4)_3AsO_4$-லிருந்து ஒரு ஆக்சிஜன் சல்பரால் இடப்பெயர்ச்சி அடைந்துள்ளதே இவற்றிலுள்ள வேறுபாடு.

As_2S_5-டன் காரங்களுடனும் ஆக்சி தயோ உப்புகளை கொடுக்கின்றன.

$$As_2S_5 + 6NaOH = Na_3AsS_4 + Na_3AsO_3S + 3H_2O$$

அல்லது

$$As_2S_5 + 6OH^- = AsS_4^{---} + AsO_3S^{---} + 3H_2O$$

2. ஆண்டிமனி. $SbCl_3$, $SbCl_5$ ஆகியவற்றின் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கரைசல்கள் பெரும்பான்மையாக $[SbCl_6]^{---}$, $[SbCl_6]^-$ அணைவு அயனிகளை கொண்டுள்ளன. HCl முன்னிலையில்

---

* சூடு செய்யும்போது AsO_4^{---} அயனிகளின் ஒரு பகுதி AsO_3^{---}-ஆக ஒடுங்குகிறது, As_2S_3, As_2S_5 கலவை தோன்றுகிறது.

அவைகளுடன் H_2S வினைப்படுவதை சமன்பாடுகளால் குறிப்பிடலாம்.

$$2[SbCl_6]^{---}+3H_2S=\downarrow Sb_2S_3+6H^{+}+12Cl^{-}$$

$$2[SbCl_6]^{-}+5H_2S=\downarrow Sb_2S_5+10H^{+}+12Cl^{-}$$

இந்த வீழ்படிவுகளின் நிறம் ஆரஞ்சு-சிவப்பு. இவைகள் Na_2S-இல் Na_2S-லும் கடுங்காரங்களிலும் கரைகின்றன. ஆனால் $(NH_4)_2CO_3$-இல் (As-லிருந்து வேறுபட்டுள்ளது) கரைவதில்லை. சான்றாக:

$$Sb_2S_5+3Na_2S=2Na_3SbS_4$$

$$Sb_2S_5+6NaOH=Na_3SbS_4+Na_3SbO_3S+3H_2O$$

ஆண்டிமனி தயோ உப்புகள் அமிலங்களால் சிதைவடைகின்றன. சான்றாக,

$$2Na_3SbS_4+6CH_3COOH=\downarrow Sb_2S_5+6CH_3COONa+3H_2S\uparrow$$

ஆர்செனிக் சல்பைடுகளுக்கு மாறாக ஆண்டிமனி சல்பைடுகள் அடர் HCl-டன் சூடு செய்யும்போது கரைகிறது. Sb^{V}, Sb^{III}-ஆக ஒடுங்குகிறது:

$$Sb_2S_5+12HCl=2H_3[SbCl_6]+3H_2S\uparrow+\downarrow 2S$$

3. டின் HCl முன்னிலையில் $SnCl_2$ கரைசலுடன் H_2S வினைப்பட்டு SnS-ஐ ஆழ்ந்த பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. தொகுதி V-இன் மற்ற சல்பைடுகளுக்கு மாறாக SnS காரத்தன்மையுடனும் Na_2S-இல் கரையாததாகவும் உள்ளது. ஆனால் $(NH_4)_2S$-இல் கரைகிறது. ஏனென்றால் SnS பாலிசல்பைடால் SnS_2 ஆக ஏற்றமடைகிறது. SnS_2 தயோ உப்பை கொடுக்கிறது. (பகுதி-74.)

HCl-ஆல் அமிலப்படுத்தப்பட்ட $[SnCl_6]^{--}$ அணைவு அயனிகளைக் கொண்ட $SnCl_4$ கரைசல் மூலம் H_2S-ஐ செலுத்தினால் SnS_2 மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது. இது Na_2S-லும் காரங்களிலும் கரைகிறது. ஆனால் $(NH_4)_2CO_3$-இல் கரைவதில்லை (As-லிருந்து வேறுபட்டுள்ளது):

$$SnS_2+Na_2S=Na_2SnS_3$$

டின் தயோ உப்புகள் அமிலங்களால் சிதைவடைந்து ஸ்டேன்னிக் சல்பைடை தருகின்றன.

ஆண்டிமனி சல்பைடுகளைப்போல் அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் சூடு செய்யும்போது SnS_2 கரைந்து குளோரோ ஸ்டேன்னிக் அமிலத்தை $H_2[SnCl_6]$ கொடுக்கிறது. (ஆர்செனிக்கிலிருந்து வேறுபட்டுள்ளது) :

$$SnS_2 + 6HCl = H_2[SnCl_6] + 2H_2S \uparrow$$

4. மெர்க்குரி : H_2S-டன் Hg^{++} வினைப்பட்டு HgS ஐ கறுப்பு நிற வீழ்படிவை கொடுக்கிறது (பகுதி 66). இதன் தனிச் சிறப்புப் பண்பு HNO_3-இல் கரையாதிருப்பது. (தொகுதி VI, V-இன் மற்ற சல்பைடுகளிலிருந்து வேறுபட்டுள்ளமை). மெர்க்குரிக் சல்பைடை தொகுதி IV-இன் சல்பைடுகளிலிருந்து பிரிக்க இக்கருத்து அடிக்கடி பயனாகிறது.

இராஜத் திராவகத்தில் அல்லது அடர் HCl, KI கரைசல் சலவையில் HgS-ஐ கரைக்கலாம். கலவையுடன் திகழும் வினை:

$$HgS + 2HCl + 4KI = K_2[HgI_4] + 2KCl + H_2S \uparrow$$

அல்லது

$$HgS + 2H^+ + 4I^- = [HgI_4]^{--} + H_2S \uparrow$$

மெர்க்குரிக் சல்பைடின் பண்புகளில் தொகுதி IV, V சல்பைடுகளுக்கு இடைப்பட்டதாக உள்ளது. $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2S_2$ கரைசல்கள் மிகுதியாக நீராற்பகுப்படைந்து HS^- அயனிகளை கொடுப்பதாலும் ஒப்பீட்டளவில் குறைந்த அளவு S^{--} அயனிகளை கொண்டிருப்பதாலும் இவைகளில் தொகுதி IV சல்பைடுகளைப் போல் HgS கரைவதில்லை. ஆனால் Na_2S மிகக் குறைவாக நீராற்பகுப்படைவதால் மெர்க்குரிக் சல்பைடை கரைக்கிறது, தயோ உப்பு தோன்றுகிறது.

$$HgS + Na_2S = Na_2HgS_2$$

தொகுதி V தனிமங்களின் மற்ற தயோ உப்புகளைப் போல் மெர்க்குரி தயோ உப்பும் அமிலங்களால் சிதைந்து HgS-ஐ கொடுக்கிறது :

$$Na_2HgS_2 + 2HCl = \downarrow HgS + 2NaCl + H_2S \uparrow$$

அல்லது $HgS_2^{--} + 2H^+ = \downarrow HgS + H_2S \uparrow$

தொகுதிகள் IV, V-ஐ பிரிக்க நாம் Na_2S-ஐ பயன்படுத்துவதால் Hg^{++} அயனி தொகுதி V-ஐ சேர்ந்தது ஆகும்.

76. ஆர்செனிக் அயனிகளின் வினைகள்

மேற்கூறியது போல் மூவிணைதிறன் ஆர்செனிக் கரைசலில் பெரும்பாலும் AsO_3^{---} அல்லது AsO_2^- (மெட்டா ஆர்செனைட்) அயனிகளாக உள்ளது. இந்த அயனிகளைக் கொண்ட கரைசலை அமிலப்படுத்தும்போது கணிசமான அளவு As^{+++} எதிர்அயனிகள் தோன்றுகின்றன.

ஐந்திணைதிறன் ஆர்செனிக் AsO_4^{---} (அல்லது $HAsO_4^{--}$) நேர் அயனிகளை மட்டும் கொடுக்கிறது. இந்த அயனிகளெல்லாம் நிறமற்றவை.

ஆர்செனிக் சேர்மங்களெல்லாம் மிகவும் நச்சுத் தன்மையுள்ளவை.

AsO_3^{---} ஆர்செனைட் அயனியின் வினைகள்.

1. வெள்ளி நைட்ரேட், $AgNo_3$, AsO_3^{---} அயனியுடன் Ag_3AsO_3-ஐ மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது:

$$AsO_3^{---} + 3Ag^+ = \downarrow Ag_3AsO_3$$

இவ்வீழ்படிவு HNO_3-லும் NH_4OH-லும் கரைகிறது. NH_4OH-டன் $[Ag(NH_3)_2]^+$ அணைவு அயனி தோன்றுகிறது.

2. அயோடின் கரைசல், I_2, AsO_3^{---}-ஐ AsO_4^{---}-ஆக ஏற்றம் செய்கிறது. இதனால் அயோடின் கரைசலின் பழுப்பு நிறம் மறைகிறது. நிகழும் வினை

$$AsO_3^{---} + I_2 + H_2O \rightleftharpoons AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+$$

(பழுப்புநிறம் மறைவது அயோடின் கரைசல்களின் தனிச் சிறப்பு)

$AsO_4^{---} / AsO_3^{---}$ இரட்டையின் ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் ($E_0 = +0.57V$) $I_2/2I^-$ இரட்டையினுடையதைவிட ($E_0 = +0.54V$) அதிகமாயுள்ளதால் வினையானது வலது பக்கமிருந்து இடது பக்கம் நடைபெறும் நாட்டம் கொண்டுள்ளது. எதிர் திசையில் சமநிலையை நகர்த்த $NaHCO_3$ சேர்க்கப்பட்டு

H^+ அயனி நீக்கப்படுகிறது. இதனுல் AsO_4^{---}/AsO_3^{---} இரட்டையின் ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் $I_2/2I^-$-னுடையதை விட குறைவாகிறது. (பகுதி 63).

$NaAsO_2$ கரைசலுக்கு சிறிது $NaHCO_3$ திண்மத்தை* சேர். அது கரைந்தபோது அயோடின் கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். அயோடின் நிறம் மறைவதை நோக்கு.

AsO_3^{---} நேர் அயனி குளோரின், புரோமின் முதலிய மற்ற ஏற்றிகளையும் ஒடுக்கும்.

AsO_4^{---}, ஆர்செனேட் அயனியின் வினைகள்.

1. சில்வர் நைட்ரேட், $AgNO_3$, AsO_4^{---} அயனியுடன் தனிச் சிறப்பான சாக்லெட் பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக (AsO_3^{---} லிருந்து வேறுபட்டுள்ளது) Ag_3AsO_4-ஐ கொடுக்கிறது. இந்த வீழ்படிவு HNO_3-லும், NH_4OH-லும் கரைகிறது.

$$3Ag^+ + AsO_4^{---} = \downarrow Ag_3AsO_4.$$

2. பொட்டாசியம் அயோடைடு, KI, ஆர்செனேட் அயனிகளால் ஏற்றமடைந்து I_2-ஆக மாறுகிறது, கரைசல் பழுப்பு நிறமாகிறது:

$$AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+ \rightleftarrows AsO_3^{---} + I_2 + H_2O$$

இது மேலே ஆராய்ந்த I_2, AsO_3^{---} அயனிகள் இடையே நிகழும் எதிர் வினையாகும். சமநிலையை வலதுபக்கம் நகர்த்த குறைப்பதற்குப் பதில் H^+ அயனி செறிவை முடிந்த அளவிற்கு அதிகரிக்கவேண்டும்.

எனவே, அடர் HCl-முன்னிலையில் இவ்வினையை நிகழ்த்து.

I_2 நீரில் கரைவதைவிட பென்சீனில் அதிகமாகக் கரைகிறது. இந்த பென்சீனை கரைசலுடன் சேர்த்து குலுக்கினுல் பெரும்பாலான அயோடின் பென்சீன் ஏட்டிற்கு செல்கிறது, கரைசல் தனிச் சிறப்பான ஊதா நிறத்தை அடைகிறது.

---

* Na_2CO_3-ஐ பயன்படுத்த முடியாது, ஏனென்றுல் AsO_3^{---} இல்லாவிட்டாலும் இது I_2-ஐ நிறமற்றதாக்குகிறது.

$$3I_2 + 3Na_2CO_3 = NaIO_3 + 5NaI + 3CO_2 \uparrow$$

3. மக்னீசியம் உப்புகள், NH_4OH, NH_4Cl முன்னிலையில் வெண்ணிற படிக வீழ்படிவாக $MgNH_4AsO_4$-ஐ கொடுக்கின்றன. இது அமிலங்களில் கரைகிறது. ஆனால் 2·5% அம்மோனியா கரைசலில் கிட்டத்தட்ட கரைவதில்லை :

$$MgCl_2+NH_4OH+Na_2HAsO_4 = \downarrow MgNH_4AsO_4+2NaCl+H_2O$$

Mg^{++} அயனிக்கு முன்பே கண்ட வினையுடன் இவ்வினை ஒத்தள்ளது. வேறுபாடு PO_4^{---} அயனிக்குப் பதில் AsO_4^{---} அயனி இங்கு ஈடுபடுகிறது.

இவ்வினையை நிகழ்த்த ஆர்செனேட் கரைசலை சம கன அளவு மக்னீசியா கலவையுடன்* கலந்து தேவைப்பட்டால் சிறிதுநேரம் வைத்திரு.

4. அம்மோனியம் மாலிப்டேட் கரைசல் (HNO_3-இல் $(NH_4)_2 MoO_4$-இன் கரைசல்) ஆர்செனேட் கரைசல்களுடன் அணைவு ஆர்சினோமாலிப்டிக் அமிலம் $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$ அம்மோனியம் உப்பு ஆகியவற்றின் மஞ்சள் நிற வீழ்படிவை கொடுக்கிறது.

இவ்வினையைச் சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.**

$$AsO_4^{---}+3NH_4^{+}+12MoO_4^{--}+24H^{+}= \downarrow (NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]+10H_2O$$

இந்த வீழ்படிவு மிகையான ஆர்செனேட்டில் எளிதில் கரைந்து அணைவு எதிர் அயனியை கொடுக்கிறது. எனவே இவ்வினையில் மிக அதிகமான அளவு வினைப்பொருளை சேர்க்கவேண்டும்.

இச்சோதனையை நிகழ்த்த 1 மி.லி. ஆர்செனேட் கரைசலுக்கு 5 மி.லி. அம்மோனியம் மாலிப்டேட் கரைசலை சேர்த்து தொடர்ந்தாற்போல் சிறிது திண்ம NH_4NO_3-யும் (NH_4^+ பொது அயனியின் வினையால் வினையின் நுட்பத்தன்மை அதிகரிக்கிறது) சேர்த்து சில நிமிடங்கள் சூடு செய்.

---

* $MgCl_2$, NH_4Cl, NH_4OH கலவை (பிற்சேர்க்கை அட்டவணை 1, பார்)

** இந்த சமன்பாடு சிறிது எளிதானது. உண்மையில் வீழ்படிவும் H^+ அயனிகளுடன் சேர்ந்து H_3O^+ அயனிகளைக் கொடுக்கும்போது $4H_2O$ மூலக்கூறுகளை கொண்டுள்ளது. எனவே அம்மோனியம் ஆர்சினோ மாலிப்டேட்டின் முழு வாய்பாடு $(NH_4)_3 (H_3O)_4 [As(Mo_2O_7)_6]$.

இந்த வீழ்படிவு நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரையாது, ஆனால் கடுங்காரங்களிலும் அம்மோனியாவிலும் எளிதில் கரைகிறது. PO_4^{---} அயனியும் இதையொத்த இயைபு கொண்ட, $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ வீழ்படிவைகொடுக்கிறது, ஆனால் குளிர்ந்த நிலையிலேயே வீழ்படிவடைகிறது. $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்ய கரைசலை கிட்டத்தட்ட கொதிக்கும் வரைசூடு செய்ய வேண்டும்.

5. As^{III}, As^{V} சேர்மங்களை AsH_3-ஆக ஒடுக்குதல். பல்வேறு பொருள்களில் சிறிய அளவில் உள்ள ஆர்செனிக்கை கண்டறிய As^{III}, As^{V} சேர்மங்கள் வாயு ஆர்சினாக மாறும் மிக நுட்பம் வாய்ந்த வினை பயன்படுகிறது.

AsH_3 தோன்றுவதை பல்வேறு முறைகளால் கண்டறியலாம். $AgNO_3$ கரைசலில் நனைத்த தாள் கறுப்பாக மாறுவது தகுந்த வினையாகும். Ag^+ அயனிகள் உலோக சில்வராக ஆர்சினால் ஒடுக்கமடைவதால் தாள் கறுப்பாக மாறுகிறது.

(அ) அமிலக் கரைசலில் ஒடுக்கமடைதல். தனுனேவ் முறையால் ஒடுக்குதல் பின்வருமாறு நிகழ்த்தப்படுகிறது. ஒரு மூசையில் 1—2 மி.லி. HCl-ஐ வைத்து ஒரு வடிதாள் துண்டுமீது மூசையை வைத்து தாளை (மூசையின் ஒரு பக்கம்) ஒரு சொட்டு $AgNO_3$ கரைசலால் நனை. அடுத்து ஒரு துண்டு உலோக மக்னீசியத்தை (அல்லது சிங்க்*) மூசையுள் போட்டு மூசையையும் ஈரமான பொட்டையும் ஒரு சிறிய புனலால் மூடு. புனலின் குழாயை உருக்கி அல்லது பஞ்சினால் அடைக்கவேண்டும். தாளை சில நிமிடங்கள் கழித்துப் பார். அது கறுப்பாகவில்லை யென்றால் வினைப்பொருள்கள் தூய்மையாகவும் ஆர்செனிக் சோதனைக்கு ஏற்றதாகவும் உள்ளதென்று பொருள்.

ஆர்செனிக்குக்கு சோதனை செய்து மூசைக்கு சிறிதளவு (2—3 சொட்டுகள்) அறியவேண்டிய கரைசலை** சேர்த்து மேற்கண்ட செய்முறையை திரும்பச் செய். அதாவது HCl, மக்னீசியம் (அல்லது சிங்க்) சேர்த்து வினைப்படுத்தவேண்டும். ஆர்செனிக் இருந்தால் Ag^+ அயனிகள் வெளிபபடும். AsH_3-ஆல்

* Zn-ஐ பயன்படுத்தினால் அடர் HCl சேர்க்க வேண்டும்.

** மற்ற ஆர்செனிக் சேர்மங்கள் போலவே AsH_3-ம் நச்சுத் தன்மையுள்ளது.

உலோகமாக ஒடுங்குவதால் தாள் துரிதமாக கறுப்பாகிறது. இவ்வினைகளுக்கு சமன்பாடுகள்.

முசையில் $AsO_3^{---}+9H^++3Mg=AsH_3\uparrow+3Mg^{++}+3H_2O$

தாள்மீது $AsH_3+6Ag^++3H_2O=\downarrow 6Ag+H_3AsO_3+6H^+$

இச்சூழ்நிலையில் ஆண்டிமனி ஸ்டிபைன், SbH_3 வாயுவை கொடுக்கிறது. $AgNO_3$-இல் நனைத்த தாளை இதுவும் கறுப்பாக்குகிறது. மேலும் சல்பைடுகள் இருக்கக்கூடாது. ஏனென்றால் இவைகள் HCl-டன் வினைப்படுவதால் வெளிப்படும் ஹைட்ரஜன் சல்பைடு Ag_2S-ஐ உண்டாக்கி தாளை கறுப்பாக்குகிறது.

(ஆ) காரக் கரைசலில் ஒடுக்கம் இதே மாதிரி நிகழ்த்தப்படுகிறது. ஆனால் HCl-க்குப் பதில் NaOH கரைசல் பயன்படுகிறது. இங்கு அலுமினியம் அல்லது சிங்க் தூள்* பயன்படுகிறது (மக்னீசியத்திற்குப் பதில்). சிங்க் தூளுடன் நிகழும் வினை.

$$AsO_3^{---}+3Zn+3OH^-=AsH_3\uparrow+3ZnO_2^{--}$$

காரக் கரைசலில் AsO_3^{---} அயனிகள்தான் AsH_3-ஆக ஒடுக்கமடைகின்றன, AsO_4^{---} அயனிகள் அல்ல. எனவே H_2SO_4 முன்னிலையில் AsO_4^{---} அயனிகளை KI-ஆல் AsO_3^{---}-ஆக முதலில் ஒடுக்கவேண்டும். இவ்வினையினால் வெளிப்பட்ட அயோடினை நீக்க கரைசலை உலரும் வரை (அல்லது SO_3 புகை தோன்றும் வரை) ஆவியாக்கவேண்டும். பிறகு கசடை மேலே விவரிக்கப்பட்டது போல் மிகையான காரத்துடனும் அலுமினியம் அல்லது சிங்க் தூளுடனும் வினைப்படுத்தவும். ஆண்டிமனி காரக் கரைசல்களில் இந்த உலோகங்களால் ஒடுக்கமடைவதில்லை, எனவே இவ்வினையில் குறுக்கிடாது.

6. As^{III}, As^{V}-ஐ ஆர்செனிக்காக ஒடுக்க அடர் HCl-இல் பூரித $SnCl_2$ கரைசலை பயன்படுத்தலாம் :

$$2As^{+++}+3Sn^{++}=\downarrow 2As+3Sn^{++++}$$

மற்ற எதிர் அயனிகள் முன்னிலையில் ஆர்செனிக்கை கண்டறிய இவ்வினையை பயன்படுத்தலாம். அதற்கு பின் வரும்

* பிந்திய தறுவாயில் முசையிலுள்ள கரைசலை சூடு செய்யவேண்டும். வினைப்பொருள்கள் தூய்மையாக இருக்கின்றனவா என்று அறிய முன்னோடிச் சோதனை செய்ய வேண்டும்.

செய்முறை ஏற்றது. HCl-சேர்த்து சில்வர் உபதொகுதியை பிரித்ததிலிருந்து கிடைத்த வடிநீரில் சில துளிகளை மூசையிலிட்டு சிறிது NH_4OH, $H_2O_2 MgCl_2$ கரைசல்களைச் சேர். ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு மூவிணைதிறன் ஆர்செனிக் சேர்மங்களை AsO_4^{---}-ஆக ஏற்றம் செய்கிறது. இது அம்மோனியா, மக்னீசியம் உப்பு ஆகியவற்றுடன் $MgNH_4AsO_4$ வீழ்படிவை கொடுக்கிறது. கரைசலை உலரும் வரை மெதுவாக ஆவியாக்கி பின்னர் நன்கு சூடு செய்து $HgCl_2$ ஏதாவதிருந்தால் ஆவியாக்கி, நீக்கு (புகை நீக்கும் அறையில்). ஏனென்றால் இது பகுப்பாய்வில் குறுக்கிடும். சூடு செய்யும்போது $MgNH_4AsO_4$ ஆவியாகாத $Mg_2As_2O_7$ (மக்னீசியம் பைரோஆர்சினேட்)-ஆக மாறி மூசையில் தங்கியுள்ளது. குளிர்வித்து உலர்ந்த திண்மத்தை அடர் HCl-இல் பூரித $SnCl_2$ கரைசலைக் கொண்ட வினைப்பொருளை சில சொட்டுகள் சேர்த்து சீராக சூடு செய். ஆர்செனிக் இருந்தால் கரைசல் பழுப்பாக மாறுகிறது, அல்லது கறுப்பு நிற வீழ்படிவாக ஆர்செனிக் தனிமம் தோன்றுகிறது.

அடர் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் $SnCl_2$ கரைசல் சேர்த்ததை இங்கு வினைப்பொருளாக பயன்படுத்தவேண்டும். ஏனென்றால் As^{+++++}, As^{+++} எதிர்அயனிகள் மட்டுந்தான் ஒடுக்கமடைகின்றன இந்த எதிர்அயனிகள் செறிவுமிக்க அமிலக் கரைசலில்தான் (பகுதி. 75) போதுமான அளவு செறிவில் தோன்றுகின்றன.

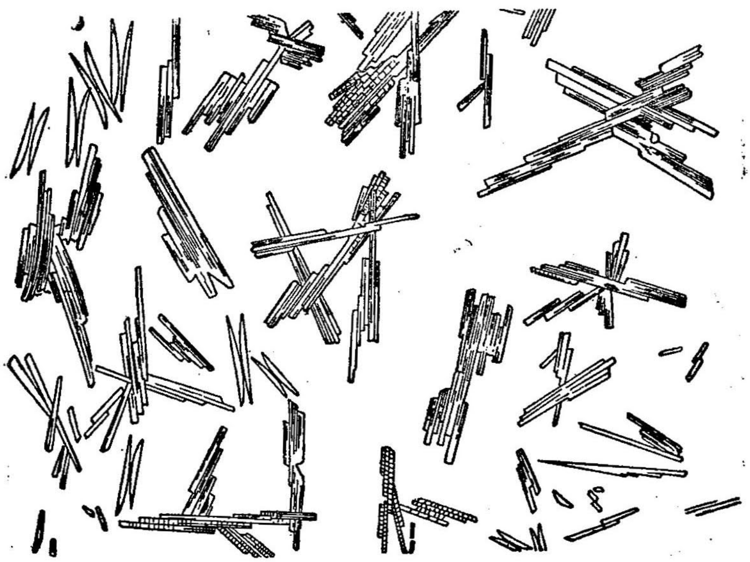
7. நுண்படிக ஆய்வுச் சோதனை: (அ) $MgNH_4AsO_4 . 6H_2O$ படிகங்கள் தோன்றும் மேற்கண்ட வினை AsO_4^{---}-க்கான நுண்படிக ஆய்வு சோதனைக்கு மிகவும் தகுந்தது. கண்ணாடித் தட்டின் மீது ஒரு சொட்டு மக்னீசியா கலவையை வைத்து கூர்மையான கண்ணாடித் தண்டால் ஆர்செனேட் கரைசல் ஒரு சொட்டை அத்துடன் சேர். தோன்றும் படிகங்களை நுண்நோக்கியால் பார். $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$ படிகங்களைப் போலவே இவைகள் (படம் 12, 13 பார்) இவைகள் உள்ளன.

இச்சோதனை 0.05 μg As-ஐ கண்டறிகிறது. விளாவுதல் எல்லை 1:20,000.

AsO_3^{---} அயனி 0.5—1% செறிவிற்கு மேலிருந்தால் இத்தகைய படிகங்களை கொடுக்கிறது.

(ஆ) ஒரு சொட்டு அம்மோனியா சேர்ந்த ஆர்செனேட் கரைசலுக்கு ஒரு சில கால்சியம் அசிட்டேட் படிகங்களை

$(CH_3COO)_2Ca$ சேர்த்து கண்ணுடி அகலால் மூடு (வளிமண்டல CO_2-லிருந்து காக்க). முதலில் தூள் போன்ற வீழ்படிவு தோன்று கிறது. பின்னர் $CaNH_4AsO_4 . 6H_2O$ படிகங்கள் (படம் 40)



படம் 40. $CaNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$—இன்படிங்கள்

துரிதமாக தோன்றுகின்றன. அறியத்தக்க குறைந்தபட்சம் 0.035 μg As. விளாவுதல் எல்லை 1:30,000.

77. ஆண்டிமனி அயனிகளின் வினைகள்

ஆர்செனிக் போல ஆண்டிமனியும் இரண்டு வரிசை சேர்மங்களை கொடுக்கிறது. சில சேர்மங்களில் மூவிணை திறனையும் மற்றவற்றில் ஐந்திணை திறனையும் பெற்றுள்ளது.

ஆண்டிமனி உப்புகளின் கரைசல்கள் நிறமற்றதாயுள்ளன.

ஆண்டிமனி (III) அயனிகளின் வினைகள் :

1. நீருடன் வினை (நீராற்பகுப்பு): ஆண்டிமனஸ் உப்பின் கரைசலை அதிகமான அளவு நீருடன் விளாவு. SbOCl உப்பின் வெண்ணிற வீழ்படிவு தோன்றுகிறது:

$$[SbCl_6]^{---} + H_2O \rightleftharpoons SbOCl + 5Cl^- + 2H^+$$

Bi^{+++} அயனியின் இணையான வினையுடன் இவ்வினை ஒத்துள்ளது.

SbOCl வீழ்படிவை மிகையான HCl-டன் சூடு செய்தால் இது கரைகிறது. இது டார்ட்டாரிக் அமிலத்திலும் கரைந்து கார உப்பை* கொடுக்கிறது. இவ்வினையில் இது BiOCl-லிருந்து வேறுபட்டுள்ளது.

$$SbOCl + H_2C_4H_4O_6 = SbOHC_4H_4O_6 + HCl$$

2. கடுங்காரங்களும் அம்மோனியாவும் மெட்டாஆண்டிமனஸ் அமிலத்தை வெண்மையான வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன:

$$[SbCl_6]^{---} + 3OH^- = \downarrow HSbO_2 + 6Cl^- + H_2O$$

வீழ்படிவை இரண்டு பகுதிகளாக பிரி; ஒரு பகுதியை வீரிய மிக்க அமிலத்தோடும் மற்றொரு பகுதியை வீரியமிக்க காரத்தோடும் வினைப்படுத்து. இரண்டு தறுவாய்களிலும் வீழ்படிவு கரைகிறது.

வினைகள்: $HSbO_2 + 6H^+ + 6Cl^- = H_3[SbCl_6] + 2H_2O$

$$HSbO_2 + NaOH = NaSbO_2 + H_2O$$

3. சோடியம் தயோசல்பேட், $Na_2S_2O_3$: இதை ஆண்டிமனஸ் உப்புகளுடன் சூடு செய்தால் ஆண்டிமனி சல்பாக்சைடு Sb_2OS_2 வெண்ணிற வீழ்படிவாகத் தோன்றுகிறது. அமிலம் மிகவும் மிகையாக இருந்தால் வினைப்பொருளை சிதைத்து SO_2-ஐ கொடுக்கிறது; எனவே குறுக்கிடுகிறது.

4. Sb^{+++} உலோக ஆண்டிமனியாக ஒடுங்குதல்:
(அ) 'டின்'-ஆல் ஒடுக்குதல்: ஒரு டின் உலோகத் தகட்டின்மீது ஒரு சொட்டு ஆண்டிமனஸ் உப்புக் கரைசலை வை. உலோக ஆண்டிமனி கறுப்பு பொட்டாக தோன்றுகிறது:

$$2[SbCl_6]^{---} + 3Sn = \downarrow 2Sb + 3Sn^{++} + 12Cl^-$$

---

* கார ஆண்டிமனே உப்புகளில் உள்ள —Sb=0 ஓரிணை திறன் தொகுதி ஆண்டிமனைல் தொகுதி எனப்படும். எனவே SbOCl-ஐ ஆண்டிமனைல் குளோரைடு என்றும் $SbOHC_4H_4O_6$-ஐ ஆண்டிமனைல் ஹைட்ரஜன் டார்ட்ரேட் என்றும் அழைக்கலாம்.

புதிதாக தயாரிக்கப்பட்ட NaBrO கரைசல்* ஒரு சொட்டுடன் வினைப்படுத்தினால் பொட்டு மறைவதில்லை (ஆர்செனிக்குடன் வேறுபட்டுள்ளது).

இச்சோதனையை நிகழ்த்து முன்பு டின் பரப்பில் எஞ்சியுள்ள அமிலக் கரைசலை கழுவு, ஏனென்றால் அமிலத்தின் முன்னிலையில் ஆண்டிமனி பொட்டு மறையலாம். இச் சோதனையால் ஆண்டிமனியை கண்டறிவதில் டின் அயனிகள் குறுக்கிடுவதில்லை என்பது தெளிவானதே.

(ஆ) சிங்க்—ஆல் ஒடுக்குதல்: ஒரு பிளாட்டினத் தகட்டின் மீது 1—2 சொட்டுகள் ஆண்டிமனஸ் உப்புகரைசலை வைத்து ஒரு சிறு துண்டு சிங்க் உலோகத்தை பிளாட்டினத்தை தொடாத வாறு கரைசலில் வை. அப்போது சிங்க் எதிர் மின் இரட்டையாகவும் பிளாட்டினம் நேர் மின் இரட்டையாகவும் செயல்படுகின்றன. சிங்க் இழந்த எலக்ட்ரான்களை பிளாட்டினம் பெற்று ஆண்டிமனி அயனிகளுக்கு கொடுக்கிறது. இதனால் ஆண்டிமனி அயனிகள் உலோகமாக ஒடுங்குகிறது. பிளாட்டினத் தகட்டின்மீது கறுப்புப்பொட்டாக உலோக ஆண்டிமனி தோன்றுகிறது. டின்னுக்கு மாறாக ஆண்டிமனி HCl-இல் கரைவதில்லை, ஆனால் HNO_3-இல் கரைகிறது.

மின்னழுத்த வரிசையில் Sb-க்கு இடது புறமுள்ள சிங்க் தவிர மற்ற உலோகங்களும் (Mg, Fe, முதலியன) மூவிணைதிறன் ஆண்டிமனி சேர்மங்களை உலோகமாக ஒடுக்குகின்றன.

5. மெத்தில் வயலட்டுடன் வினை: Sb^{III}-க்கு சோதனை செய்ய வேண்டிய கரைசல் 1 மி. லி.-டன் 3 மி. லி. அடர் HCl-ஐயும் (ஒ. அ. 1.19) 1 மி. லி. 1N KNO_3 அல்லது $NaNO_2$ கரைசலையும் சேர். இது Sb^{III}-ஐ Sb^{V}-ஐ கொண்ட $[SbCl_6]^-$ நேர் அயனிகளாக** ஏற்றம் செய்கிறது. சோதனைக் குழாயிலுள்ளதை குறைந்தபட்சம் 1 நிமிடம் வைத்திருந்து (வினை முடிவடைய)

---

* 2—3 பூரித புரோமின் நீர் நிறமற்றதாகும் வரை (அல்லது இலேசான மஞ்சள்) 2N NaOH-ஐ சொட்டு சொட்டாகச் சேர்த்து இது தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$2NaOH+Br_2=NaBrO+NaBr+H_2O$$

** Sb^{V} சேர்மங்களை HCl-டன் நேரடியாக வினைப்படுத்தி $[SbCl_6]^-$-ஆக எப்போதும் மாற்ற இயலாதாகையால் முதலில் அவற்றை $SnCl_2$-ஆல் Sb^{III} ஆக ஒடுக்க வேண்டும். பிறகு சோதனை விவரித்துள்ளபடி செய்யப்படுகிறது. ஆனால் அதிகமான அளவு நைட்ரேட்டை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும் (மிகையான $SnCl_2$-ஐ ஏற்றம் செய்ய).

பிறகு மிகையான நைட்ரைட்டை சிதைக்க பூரித யூரியா கரைசல் $CO(NH_2)_2$ 1 மி. லி. சேர். கரைசலை நீருடன் விளாவி 3 மி லி. ஆக மாற்றி 3—4 சொட்டுகள் 0·06 மெத்தில் வயலட் கரைசலை சேர்த்து குலுக்கு.

ஆண்டிமனி முன்னிலையில் நுண்மையான கலங்கல் தோன்றுகிறது. அப்போது சாயத்தின் கரிம எதிர்அயனி $[SbCl_6]^-$ நேர் அயனியுடன் சேர்ந்து உப்பை படிகங்களாக கொடுக்கிறது. இது வெளிப்படும் ஒளியால் கருஞ்சிவப்பு நிறத்தை பெற்றுள்ளது. ஆண்டிமனி இல்லாவிட்டால் கரைசலின் நிறம் மஞ்சள்—பச்சை.

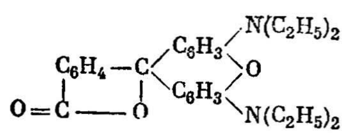
இச்சோதனை 0.5 μg Sb-ஐ கண்டறிகிறது. ஆண்டிமனியின் அளவைப் போல் 1000 மடங்கு அதிகமாயுள்ள Sn, Fe, Cu, Zn மற்ற பல தனிமங்களின் முன்னிலையில் இச் சோதனையால் ஆண்டிமனியை கண்டறியலாம்.

ஆண்டிமனியுடன் நீல அல்லது கருஞ்சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கும்கரிமச் சாயம் ரோடமைன் B(Rhodamine F)* இதே முறையில் வினைப்படுகிறது. Sb இல்லாவிட்டால் நிறம் ஊதாவாயுள்ளது. இச்சோதனை மேலே விவரிக்கப்பட்டுள்ளது போல் செய்யப்படுகிறது, ஆனால் யூரியா சேர்க்கவேண்டிய தேவை இல்லை.

6. பாஸ்போமாலிப்டிக் அமிலம் **(Phosphomolybdic acid),**** $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$. AsO_4 அயனிகளின் வினைகளை நாம் ஆராய்ந்

---

* ரோடமைன் B-இன் (டெட்ர எத்தில் ரோடமைன் tetraethylrhodamine) வாய்பாடு



இவ்வினையில் தோன்றும் சேர்மத்தின் வாய்பாடு தெரியாது.

** பாஸ்போமாலிப்டிக் அமிலத்தை தயாரிக்க அதன் அம்மோனியம் உப்பையும் இராஜத் திராவகத்துடன் கொதிக்க வைக்க வேண்டும். அந்த உப்பு முழுவதும் கரைந்த பிறகு கரைசல் உலரும்வரை உலர்த்தப்படுகிறது. உலர்ந்த கசடு நீரில் கரைக்கப்பட்டு இரண்டு தடவை மீண்டும் படிகமாக்கப்படுகிறது (நீரில்). இது ஆரஞ்சு நிற கண்ணாடி பாட்டிலில் வைக்கப்பட வேண்டும்.

ததில் ஆர்சினோமாலிப்டிக் அமிலத்தின், $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$ அணைவு உப்பை கண்டோம். PO_4^{---} அயனி முந்தியதுடன் இயைபு, அமைப்பு ஆகியவற்றில் ஒத்துள்ள பாஸ்போமாலிப்டிக் அமிலத்தை கொடுக்கிறது. இந்த சேர்மத்திலுள்ள ஆறிணைதிறன் மாலிப்டினம் அணைவுச்சேர்மங்களில் சில வேளைகளில் காணப் படும் மிகுதியான வினைத்திறனை பெற்றுள்ளது. இது மாலிப்டிக் அமிலம், இயல்பான மாலிப்டேட்டுகள் (இவைகளில் Sb^{III}-ம் அடங்கும்) ஆகியவற்றுடன் வினைப்படாத ஒடுக்கிகளால் ஒடுக்க மடைந்து மாலிப்டினம் நீலம் (molybdenum blue குறைந்த ஏற்ற நிலைகளிலுள்ள பல்வேறு மாலிப்டினம் சேர்மங்களின் கலவை) எனப்படும் சேர்மத்தை கொடுக்கிறது. பின்வரும் பொட்டுச் சோதனை (Sb^{III}-க்கு) மேற்கண்ட வினையை ஒட்டியுள்ளது.

5% பாஸ்போமாலிப்டிக் அமிலக் கரைசலில் நனைத்து உலர்த் தப்பட்ட வடிதாள் துண்டின் மீது Sb^{III}-க்கு சோதனை செய்ய வேண்டிய கரைசல் ஒரு சொட்டு வை. இந்த தாளை நீராவியில் சில நிமிடங்கள் காட்டு. Sb^{III} இருந்தால் நீல நிறம் தோன்றுகிறது.

இவ்வினை 0.2 μg Sb-ஐ கண்டறிகிறது. விளாவுதல் எல்லை 1:250,000.

Sn^{++} அயனிகளும் இத்தகைய நிறத்தை கொடுப்பதால் இச் சோதனையின் போது Sn^{++} இருக்கக்கூடாது. ஸ்டேன்னிக் உப்புகள் இதில் குறுக்கிடுவதில்லை.

7. பொட்டாசியம் மெர்க்குரிக் அயோடைடு, $K_2[HgI_4]$, காரத்தின் முன்னிலையில் Sb^{III}-ஆல் கறுப்பு நிற வீழ்படிவான உலோக மெர்க்குரியாக ஒடுக்கமடைகிறது. Sb^{III} உப்புகள் $Hg(CN)_2$ கரைசலுடன் இது போன்ற வினையையே கொடுக் கின்றன. Sb^V உப்புகள் இம் முறையில் வினைப்படுவதில்லை. ஸ்டேன்னஸ் அயனிகள் Sb^{III}-ஐ போல வினைப்படுவதால் கரைசலில் அவை இல்லாதிருக்கவேண்டும்.

8. ஹைட்ராக்சிகுயினொலின், C_9H_7ON, செறிவுமிக்க அமிலம் கரைசலில் ($[H^+]=6-7$ N) பொட்டாசியம் அயோடைடு முன்னிலையில் மஞ்சள் நிற வீழ்படிவை கொடுக்கிறது. இவ் வீழ்படிவு ஹைட்ராக்சிகுயுனொலின் $HSbI_4$ அணைவுச் சேர்மம் ஆகியவற்றால் தோன்றிய $C_9H_7ON.\ HSbI_4$ இயைபுள்ள சேர்மம் (இதையொத்த Bi^{+++} வினையுடன் ஒப்பிடு, பகுதி 72, 9). டின்,

ஆர்செனிக் அயனிகள் குறுக்கிடுவதில்லை, ஆனால் மற்ற தொகுதிகளின் எதிர்அயனிகள் இருக்கக்கூடாது. எனவே முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் தொகுதி V-ஐ, IV-லிருந்து பிரித்த பின்னரே இந்த சோதனையை பயன்படுத்த முடியும்.

தொகுதி V எதிர் அயனிகளை (பக்கம் 572 பார்) பிரிப்பதற்கான அமில முறையில் கிடைக்கும் கரைசல் 6N ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தையும் $[SnCl_6]^{--}$, $[SbCl_6]^{---}$ அயனிகளையும் கொண்டிருக்கும். கரைசலிலுள்ள ஆண்டிமனியை கண்டறிய ஒரு சோதனைக் குழாயை 6N HCl கரைசலால் அலசு (நீரை நீக்க), 2—3 மி. லி. வினைப்பொருளை (ஹைட்ராக்சிகுயுனொலின் KI கலவை) சேர். ஆண்டிமனி இருந்தால் இந்த இரண்டு கரைசல்கள் சந்திக்குமிடத்தில் மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு உடனே தோன்றுகிறது. சூடு செய்தால் கரைகிறது, குளிர வைத்தால் மீண்டும் உண்டாகிறது. கரைசலை நீருடன் விளாவினாலும் இது கரைகிறது, கண்டறியத்தக்க குறைந்தபட்சம் இவ்வினைக்கு 2μg Sb.

9. நுண்படிக ஆய்வுச் சோதனை : ஆண்டிமனி (III) உப்பின் செறிவு குறைந்த அமிலக் கரைசல் ஒரு சொட்டுக்கு ஒரு KI படிகத்தையும் ஒரு RbCl (அல்லது CsCl) படிகத்தையும் சேர்த்தால் சிவப்பு நிற அறுகோணப் படிகங்கள் தோன்றுகின்றன. பிஸ்மத்துக்கு கிடைக்கும் படிகங்களுடன் இவை ஒத்துள்ளன (படம் 39 பார்). வீழ்படிவின் தகவு மிகுந்த இயைபு $Rb_2[SbI_5] . 2.5\ H_2O$ (அல்லது $Cs_2[SbI_5] . 2.5\ H_2O$). இச்சோதனையால் 0.1 μg Sb-ஐ கண்டறியலாம். விளாவுதல் எல்லை 1:10,000. Sn^{IV} இருந்தால் நிறமற்ற படிகங்களாக $Rb_2[SnCl_6]$ அல்லது $Cs_2[SnCl_6]$ தோன்றுகிறது (பக்கம் 568) ஆனால் ஆண்டிமனி அணைவு உப்பின் சிவப்பு நிற படிகங்களை கண்டறிவதில் இவை குறுக்கிடுவதில்லை.

ஆண்டிமனி V அயனிகளின் வினைகள் :

1. நீருடன் வினை : Sb^V உப்புகரைசலை நீருடன் விளாவினால் கார உப்பு SbO_2Cl வெண்ணிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது :

$$[SbCl_6]^- + 2H_2O = \downarrow SbO_2Cl + 5Cl^- + 4H^+$$

இவ்வீழ்படிவை மிகையான HCl-உடன் சூடு செய்தால் கரைகிறது.

2. கடுங்காரங்களும் அம்மோனியா கரைசலும் மெட்டா ஆண்டிமனிக் அமிலத்தை வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன.

$$[SbCl_6]^- + 5OH^- = \downarrow HSbO_3 + 6Cl^- + 2H_2O$$

3. Sn, Zn, Mg, Al, Fe உலோகங்கள் Sb^V உப்புகளிலும் Sb^{III} உப்புகளிலும் ஒத்த வினைவுகளை ஏற்படுத்துகின்றன.

78. டின் அயனிகளின் வினைகள்

டின் இரண்டு வரிசைகள் சேர்மங்களை கொடுக்கின்றன. அவைகள், ஈரிணை திறன் ஸ்டேன்னஸ் உப்புகள், நான்கிணை திறன் ஸ்டேன்னிக் உப்புகள், டின் உப்புகளின் கரைசல்கள் நிறமற்றவை.

ஸ்டேன்னஸ் அயனிகளின் வினைகள்

1. கடுங்காரங்கள் (KOH, NaOH) Sn^{++} அயனியுடன் $Sn(OH)_2$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன.

$$Sn^{++} + 2OH^- = \downarrow Sn(OH)_2 \text{ (அல்லது } H_2SnO_2)$$

வீழ்படிவு காரங்களிலும் அமிலங்களிலும் கரைகின்றன (சோதித்துப் பார்). காரங்களில் கரைக்கும் போது ஸ்டேன்னைட்டுகள் (SnO_2^{--} அயனிகள்) தோன்றுகின்றன.

$$H_2SnO_2 + 2OH^- = SnO_2^{--} + 2H_2O$$

அம்மோனியா கரைசல் மிகையான NH_4OH-இல் கரையாத $Sn(OH)_2$ வீழ்படிவை கொடுக்கிறது.

2. அம்மோனியம் பாஸ்போமாலிப்டேட் ஒடுக்கமடைதல்: 1 மி. லி. Na_2HPO_4 கரைசலுக்கு 3—4 மி. லி. அம்மோனியம் மாலிப்டேட் கரைசலை சேர்த்து மெதுவாக சூடு செய். குளிர வைக்கும்போது சோதனைக் குழாயிலுள்ளதை வீழ்படிவடைந்த $(NH_4)_3 H_4[P(M_{02}O_7)_6]$-டன் 10 மி. லி. நீருடன் விளாவு. பின்னர் இதற்கு Sn^{++}-க்கு சோதிக்கவேண்டிய கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். Sn^{++} இருப்பதை நீல நிறம் குறிக்கிறது. வினையின் வழி பின்வருமாறு விளக்கப்படுகிறது. Na_2HPO_4, அம்மோனியா மாலிப்டேட் நிகழும் வினை AsO_4^{---} அயனிகளை கண்டறிவதற்கும் வினையுடன் (பகுதி 76) ஒத்துள்ளது.

$$PO_4^{---}+3NH_4^{+}+12MoO_4^{--}+24H^{+}$$

$$= \downarrow (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]+10H_2O$$

சுமாராகக் கரையும் இந்த அணைவு உப்பிலுள்ள ஆறிணை திறன் மாலிப்டினம் ஒரு ஆக்சிஜனேற்றி. இது Sn^{++} அயனிகளை Sn^{++++}-ஆக ஏற்றம் செய்கிறது. இது மாலிப்டினம் நீலம் எனப் படும் பல்வேறு இணை திறனுள்ள மாலிப்டினம் சேர்மங்களின் நீல நிறக் கலவையாக ஒடுக்கமடைகிறது.

$(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$-ஐ Sb^{+++} அயனி ஒடுக்கம் செய்யாது. எனவே குறுக்கிடுவதில்லை. மாறாக தனி பாஸ்போமாலிப்டிக் அமிலத்தை Sb^{+++} அயனிகள் ஒடுக்கம் செய்கின்றன.

பகுப்பாய்வில் டின்னை கண்டறிய இச்சோதனையை பயன் படுத்தும்போது கரைசலில் டின் $[SnCl_6]^{--}$ நேர் அயனிகளாக இருக்கின்றன. எனவே $[SnCl_6]^{--}$-ஐ HCl முன்னிலையில் மக்னீசியம் உலோகத்தால் ஒடுக்கவேண்டும்.

3. சிங்க் உலோகம் ஸ்டேன்னஸ், ஸ்டேன்னிக் அயனிகளை தனி உலோகமாக ஒடுக்கம் செய்கிறது. டின் பஞ்சுபோன்ற சாம்பல் நிற ஏடாக படிகிறது. டின் HCl-இல் கரைவதால் ஆண்டிமனியிலிருந்து வேறுபட்டுள்ளது. எனவே இச்சோதனைக்கு கரைசல் மிகவும் அமிலத் தன்மையுடனிருக்கக் கூடாது.

4. Sn^{++} அயனியின் ஒடுக்க வினைகள்: Sn^{++++}/Sn^{++} மின் இரட்டையின் நியம ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் $+0.15$ V. எனவே Sn^{++} அயனி கணிசமான வீரியமிக்க ஒடுக்கி. இது அதிக மான ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தமுடைய பல ஏற்றிகளை ஒடுக்கு கிறது. இந்த வினைகளின் எடுத்துக்காட்டுகள் சில கீழே விவரிக்கப் பட்டுள்ளன.

(அ) Hg^{++}-ஐ ஒடுக்குதல்: $SnCl_2$ கரைசலுக்கு $HgCl_2$ கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். Hg_2Cl_2 வெண்ணிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது. மிகையான Sn^{++} முன்னிலையில் இது மேலும் ஒடுக்கமடைந்து மெர்க்குரி உலோகம் தோன்றுவதால் சீராக சாம்பல் நிறமாகிறது.

$$2HgCl_2+SnCl_2 = \downarrow Hg_2Cl_2+SnCl_4$$

$$Hg_2Cl_2+SnCl_2 = 2Hg+SnCl_4$$

இவ்வினை Hg^{++} அயனிக்கு சோதனையாக முன்பு விவரிக்கப் பட்டது, ஆனால் Sn^{++}-க்கும் இது முக்கியமான சோதனையே.

(ஆ) Bi^{+++}-ஐ ஒடுக்குதல்: Bi^{+++}-ஐ கண்டறிய பயன்படும் பிஸ்மத் ஹைட்ராக்சைடு, ஸ்டேன்னைட் கரைசல் இடையே நிகழும் வினையை நினைவுபடுத்திக்கொள்ள வேண்டும்.

$$2\,Bi(OH)_3 + 3SnO_2^{--} = \downarrow 2Bi + 3SnO_3^{--} + 3H_2O$$

செய்முறை பகுதி 72-இல் விவரிக்கப்பட்டுள்ளது.

(இ) Fe^{+++}-ஐ Fe^{++}-ஆக ஒடுக்குதல்: ஃபெரிக் உப்பு கரைசலுக்கு 2N HCl, $K_3\,Fe(CN)_6$ ஆகியவற்றின் கரைசல்களைச் சேர். இக் கலவைக்கு ஸ்டேன்னஸ் உப்பு கரைசலை சேர். டர்ன்புல் நீலம் நீல நிற வீழ்படிவாக உடனே தோன்றுகிறது. இவ்வினையின் வழி பின்வரும் சமன்பாடுகளால் தெளிவாகிறது:

$$2Fe^{+++} + Sn^{++} = 2Fe^{++} + Sn^{++++}$$

$$3Fe^{++} + 2[Fe(CN)_6]^{---} = \downarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

(ஈ) பிக்ரிக் அமிலம் $C_6H_2(NO_2)_3OH$: பிக்ரிக் அமிலம் பிக்ரமிக் அமிலமாக $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)OH$ (picramic acid) ஒடுக்கமடைவது Sn^{++} அயனியின் தனிச் சிறப்பாகும். இதை பொட்டுச் சோதனையாக செய்தித்தாளின் மீது எளிதில் செய்யலாம். செய்தித்தாள்மீது ஒரு சொட்டு பிக்ரிக் அமில நீர்க் கரைசலை வைத்து அறியவேண்டிய கரைசலை ஒரு சொட்டு சேர். காகிதத்தை இலேசாக சூடு செய்திருந்தால் கரைசல்கள் நன்றாக உறிஞ்சப்படுகின்றன. Sn^{++} இருந்தால் பிக்ரமிக் அமிலம் தோன்றுவதனால் பொட்டு ஆழ்ந்த ஆரஞ்சு நிறத்தை அடைகிறது.

இச் சோதனையை சோதனைக் குழாயில் காரக் கரைசலிலும் நிகழ்த்தலாம். 5 மி. லி. அறியவேண்டிய கரைசலுக்கு 1 மி. லி. பிக்ரிக் அமிலத்தை சேர்த்து $Sn(OH)_2$ வீழ்படிவடையும் வரை NH_4OH-ஐ சொட்டு சொட்டாகச் சேர். பின்னர் சூடு செய். கரைசலுக்கும் வீழ்படிவிற்கும் பிக்ரமிக் அமிலம் சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது.

உலோகங்களாக ஒடுக்கமடையும் சில்வர், மெர்க்குரி அயனிகள் மட்டும் இச்சோதனையில் குறுக்கிடுகின்றன. இவைகளின் கறுப்பு நிறம் Sn^{++} இருப்பதால் தோன்றும் சிவப்பு நிறத்தை மறைக்கிறது.

டின் Sn^{++++} அயனிகளாக இருந்தால் அலுமினியம் அல்லது மக்னீசியம் உலோகத்தால் அவைகள் முதலில் Sn^{++}-ஆக ஒடுக்கப் படுகின்றன. HCl முன்னிலையில் சூடு செய்து சில நிமிடங்கள் வைத்திருந்தால் இந்த ஒடுக்க வினை நிகழ்கிறது.

ஸ்டேன்னிக் அயனியின் வினைகள்

1. கடுங்காரங்களும் அம்மோனியாவும் ஆர்த்தோ ஸ்டேன்னிக் அமிலத்தை $Sn(OH)_4$ அல்லது H_4SnO_4 கொழ கொழப்பான வெண்மை நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன. சான்ருக:

$$[SnCl_6]^{--}+4OH^- = \downarrow H_4SnO_4+6Cl^-$$

இந்த வீழ்படிவு காரங்களில் கரைந்து ஸ்டேன்னேட்டுகளைக் கொடுக்கிறது. சான்ருக:*

$$H_4SnO_4+2NaOH=Na_2SnO_3+3H_2O$$

இது அடர் HCl-இல் கரைந்து அணைவு குளோரோஸ்டேன்னிக் அமிலத்தை கொடுக்கிறது.

$$Sn(OH)_4+6HCl=H_2[SnCl_6]+4H_2O$$

2. Sn^{IV}, Sn^{II} ஆக ஒடுக்கமடைதல்: பகுப்பாய்வில் SnS_2-ஐ HCl-இல் கரைக்கும்போது டின் கரைசலினுள் $[SnCl_6]^{--}$ அயனிகளாக செல்கிறது. இந்த அயனிகள் Sn^{IV}-ஐ கொண்டுள்ளன. ஆனால் டின்னை Sn^{++} அயனிகளின் ஒடுக்கப் பண்புகளைக் கொண்டு வழக்கமாக கண்டறிகிறோம். எனவே $[SnCl_6]^{--}$ அயனிகளை Sn^{++}-ஆக ஒடுக்கவேண்டிய தேவை உள்ளது. இந்த ஒடுக்கத்தை செய்ய மக்னீசியம், இரும்பு அல்லது மற்ற உலோகங்களை பயன் படுத்தலாம். சான்ருக,

$$Mg+[SnCl_6]^{--}=Mg^{++}+Sn^{++}+6Cl^-$$
$$Fe+[SnCl_6]^{--}=Fe^{++}+Sn^{++}+6Cl^-$$

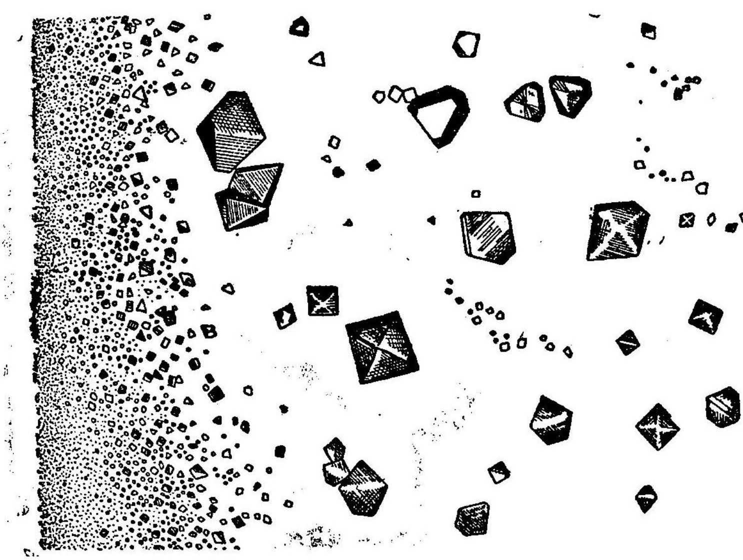
---

* ஸ்டேன்னேட்டுக்கு தரப்பட்டுள்ள வாய்பாடு எளிதானது. உண்மையில் ஸ்டேன்னேட்டின் அமைப்பு α-ஸ்டேன்னிக் அமிலம் எனப்படும் ஹெக்சஹைட்ராக்சி ஸ்டேன்னிக் அமிலத்தினுடையதை ஒத்துள்ளது. மற்றொரு வடிவம் β-ஸ்டேன்னிக் அமிலம் எனப்படும். இது அமிலங்களில் கரைவதால் α-ஸ்டேட்னிக் அமிலத்திலிருந்து வேறுபட்டுள்ளது. இதன் வாய்பாடு $[H_2SnO_3]_5$-டின் உலோகத்துடன் அடர் HNO_3 வினைப்படுவதால் இது தோன்றுகிறது.

இரும்பு உலோகம் நான்கிணை திறன் டின்னை Sn^{++} வரைதான் ஒடுக்கம் செய்யும். ஆனால் உலோகமாக ஒடுக்குவதில்லை. ஆனால் ஒடுக்கத்திற்கு மக்னீசியம் பயன்படும்போது போதுமான அளவு அமிலம் இல்லாதபோது டின் உலோகம் சாம்பல் நிற வீழ்படிவாகத் தோன்றுகிறது. அடர் HCl சில சொட்டுகளைச் சேர்த்தால் டின் கரைந்து Sn^{++} அயனிகள் தோன்றுகின்றன:

$$Sn + 2H^{+} = Sn^{++} + H_2 \uparrow$$

3. நுண்படிக ஆய்வுச் சோதனை : டின்னை கண்டறிய Sn^{IV}-ஐ Sn^{II}- ஆக ஒடுக்காமல் $[SnCl_6]^{--}$-க்கு நுண்படிக ஆய்வுச் சோதனை செய்யலாம். ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் Sn^{IV} உப்பு உள்ள கரைசலின் ஒரு சொட்டுக்கு RbCl அல்லது CsCl படிகம் ஒன்றை சேர்த்து சிறிது நேரம் வைத்திரு. டின் இருந்தால் படிகத்தை சுற்றி சுமாராகக் கரையும் $Rb_2[SnCl_6]$ அல்லது $Cs_2[SnCl_6]$



படம் 41. $Rb_2[SnCl_6]$-இன் படிகங்கள்.

வெண்மையான மேகம் போன்ற வீழ்படிவாக சூழ்கிறது. நுண்நோக்கியால் பார்த்தால் இந்த உப்புகளின் படிகங்கள் எண்முகி உருவமாயுள்ளதைக் காணலாம். வீழ்படிவின் விளிம்பில் வழக்கமாக பெரிய படிகங்கள் தோன்றுகின்றன. HCl செறிவை

அதிகரித்தால் படிகமாதல் வீதம் குறைந்து படிகங்கள் தோன்றுவது சாதகமாக்கப்படுகிறது.

இவற்றை யொத்த படிகங்களை அம்மோனியம் அயனிகள்* $[SnCl_6]^{--}$-டன் கொடுக்கின்றன. $(NH_4)_2[SnCl_6]$-இன் படிகங்கள் $Rb_2[SnCl_6]$-னுடையவைகளைவிட பெரிதாகவும் நன்ருகவும் தோன்றுகின்றன. ஸ்டேன்னிக் உப்பின் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கரைசலினுடைய ஒரு சொட்டுடன் ஒரு சொட்டு 1N அம்மோனியா கரைசலைச் சேர். ஹைட்ராக்சைடுகள் தோன்றுவதால் கலங்கல் தோன்றிஞல் ஒரு சொட்டு 2N HCl-ஐ சேர்த்து விளிம்பில் கரை தோன்றும் வரை கரைசலை இலேசாக சூடு செய், பின்னர் குளிர வை. 2 நிமிடங்களுக்குப் பின் $(NH_4)_2[SnCl_6]$ படிகங்களை நுண்நோக்கியால் ஆராய்க. பெரும் பாலான படிகங்கள் பெரிதாகவும் எண்முகிகளாகவும் உள்ளன (படம் 41). பகுப்பாய்வில் நாம் வழக்கமாக சந்திக்கும் டைட்டேனியம், வனேடியம், மாலிப்டினம், டங்ஸ்டன் உட்பட்ட எதிர் அயனிகள் இச்சோதனையில் குறுக்கிடுவதில்லை. ஆனுல் Cl^- அயனிகளால் வீழ்படிவடையும் எதிர் அயனிகளை முதலில் நீக்கி விடவேண்டும். மேலும் சோதனையை நிகழ்த்து முன்பு ஸ்டேன்னஸ் டின்னை HCl முன்னிலையில் H_2O_2-ஆல் ஸ்டேன்னிக் டின்னுக ஏற்றம் செய்யவேண்டும். அறியவேண்டிய கரைசலின் ஒரு பகுதியைக்கொண்டு டின்னை பின்ன முறையால் கண்டறி வதற்கு இத்தகைய சூழ்நிலையில் இந்த சோதனை உகந்ததாயுள்ளது. கண்டறியத்தக்க குறைந்தபட்சம் 0.05 μg, விளாவுதல் எல்லை 1:20,000.

செறிவு விகிதம் $[Sb]:[Sn]=100:1$ உள்ளபோது கூட ஆண்டிமனி குறுக்கிடுவதில்லை.

4. Sn^{IV}, Sn^{II} -ஐ SnH_4-ஆக ஒடுக்குதல்: டின் உப்புகளை சிங்க், அடர் HCl-ஆல் ஒடுக்கி SnH_4-ஆக மாற்றுவது ஒரு தனிச் சிறப்பான வினை. இச்சேர்மம் உண்டாவதை எளிதில் கண்டறி யலாம். ஏனென்ருல் ஒளியற்ற புன்சன் சுடருக்கு இது தனிச் சிறப்பான கூலப்பயிர்களைச் செடி நீலமலரின் நீல நிறத்தை (cornflower blue) கொடுக்கிறது.

ஒரு பீங்கான் கிண்ணத்திற்கு சிறிதளவு அடர் HCl-ஐ ஊற்றி டின்னுக்கு சோதிக்கவேண்டிய கரைசலை (சான்ருக $SnCl_2$ அல்லது

* $(NH_4)_2[SnCl_6]$ தோன்றும் வினை முதலில் R. K. கோரபெல்'நிக்'-ஆல் (R. K. Korabel'nik') தோற்றுவிக்கப்பட்டது.

வினைப்பொருள்கள்	அயனிகள்	
	AsO_3^{---}	AsO_2^{---}
HCl முன்னிலையில் H_2S	As_2S_3 மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு	As_2S_3 (அல்லது As_2S_5) மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு
சல்பைடுகளுடன் Na_2S, $(NH_4)_2S_2$* வினைப்படுதல்	கரைந்து தயோ உப்பை கொடுக்கிறது	கரைந்து தயோ உப்பை கொடுக்கிறது
HCl-டன் சல்பைடுகள் வினை	கரையாது	கரையாது
சல்பைடுகளுடன் $(NH_4)_2CO_3$ வினை	கரைகிறது	கரைகிறது
H_2O	...	...
கடுங்காரங்களும் NH_4OH-ம்	...	...
HCl முன்னிலையில் இரும்பு உலோகம்	...	...
காரக் கரைசலில் பிஸ்மத் III உப்புகள்	...	...
$HgCl_2$	...	...
NH_4OH, NH_4Cl முன்னிலையில் $MgCl_2$	...	$MgNH_4AsO_4$ வெண்ணிற படிக வீழ்படிவு
HNO_3 முன்னிலையில் $(NH_4)_2MoO_4$	...	$(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$ மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு
$AgNO_3$	Ag_3AsO_3 மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு	சாக்லட் பழுப்பு நிற Ag_3AsO_4 வீழ்படிவு
ஆக்சிஜனேற்றிகள்	AsO_4^{---}	...

* Na_2S சல்பைடுகளை தனிமங்களின் இணைதிறன்களை மாற்றம் செய்யாமல் கரைக்கிறது, ஆனால் $(NH_4)_2S_2$ அவைகளை ஏற்றம் செய்து As, Sb, Sn ஆகியவற்றின் உயர்ந்தபட்ச இணைதிறன்களை ஒத்த தயோ உப்புகளை கொடுக்கிறது; உதாரணமாக $(NH_4)_3AsS_4$, $(NH_4)_3SbS_4$, $(NH_4)_2SnS_3$.

வினைகள்

அயனிகள்			
$[SbCl_6]^{---}$	$[SbCl_6^{-}]$	Sn^{++}	$[SnCl_6]^{--}$
Sb_2S_3 ஆரஞ்சு சிவப்பு நிற வீழ்படிவு	Sb_2S_5 ஆரஞ்சு சிவப்பு நிற வீழ்படிவு	SnS பழுப்பு நிற வீழ்படிவு	SnS_2 மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு
கரைந்து தயோ உப்பை கொடுக்கிறது	கரைந்து தயோ உப்பை கொடுக்கிறது	Na_2S-இல் கரையாது**	கரைந்து தயோ உப்பை கொடுக்கிறது
கரைகிறது	கரைகிறது	கரைகிறது	கரைகிறது
கரைவதில்லை	கரைவதில்லை	கரைவதில்லை	கரைவதில்லை
SbOCl வெண்ணிற வீழ்படிவு	SbO_2Cl வெண்ணிற வீழ்படிவு	கார உப்புகளின் வெண்ணிற வீழ்படிவு	கார உப்புகளின் வெண்ணிற வீழ்படிவு
$HSbO_2$ வெண்ணிற வீழ்படிவு	$HSbO_3$ வெண்ணிற வீழ்படிவு	$Sn(OH)_2$ வெண்ணிற வீழ்படிவு	H_4SnO_4 வெண்ணிற வீழ்படிவு
Sb கறுப்பு வீழ்படிவு	Sb கறுப்பு வீழ்படிவு	...	Sn^{++}-ஆக ஒடுங்குகிறது
...	...	Bi கறுப்பு வீழ்படிவு	...
...	...	வெண்ணிற வீழ்படிவு சாம்பல் நிறமாகிறது $Hg_2Cl_2 \longrightarrow Hg$	...
...	...	...	...
...	...	...	...
...	...	கறுப்பு நிற Ag வீழ்படிவு***	...
Sb^{V}	...	Sn^{IV}	...

** $(NH_4)_2S_2$-இல் இந்த சல்பைடுகள் கரைகின்றன. ஏனென்றால் SnS ஏற்றமடைந்து SnS_2 ஆகிறது.

*** காரக் கரைசலில் வினை நிகழ்கிறது.

$SnCl_4$) சேர்த்து சிங்க் உலோகத்* துண்டுகள் ஒரு சிலவற்றுடன் வினைப்படுத்து. பாதி நீரால் நிரப்பப்பட்ட ஒரு சோதனைக் குழாயால் கிண்ணத்திலுள்ள திரவத்தை கலக்கு (பின்னர் வெடிப்பு ஏற்படுவதை தடுக்க). புன்சன் சுடரில் சோதனைக் குழாயை காட்டி சிறிது நேரத்திற்குப் பின் குழாயின் அருகில் தோன்றும் நிறத்தை கவனி.

79. தொகுதி V அயனிகளின் கலவைகளுடைய பகுப்பாய்வு

பகுப்பாய்வு தொகுதி V தனிமங்களின் அயனிகள் மிக முக்கியமான வினைப்பொருள்களுடன் ஏற்படுத்தும் விளைவுகள் அட்டவணை 25** இல் ஒப்பிடப்பட்டுள்ளன.

முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் HCl-டன் வினைப்படுத்தி சில்வர் உபதொகுதியை பிரித்த பின்னர் கிடைக்கும் அமில வடிநீரை ஹைட்ரஜன் சல்பைடுடன் பூரிதப்படுத்தினால் தொகுதி V-இன் காப்பர் உபதொகுதி சல்பைடுகள் வீழ்படிவடைகின்றன. அப்போது I—III எதிர் எதிர் அயனிகள் கரைசலிலுள்ளன. இந்த வீழ்படிவை தொகுதி V வினைப்பொருளான Na_2S-டன் வினைப் படுத்தினால் இத்தொகுதி கரைந்து தயோ உப்புகளை கொடுக்கிறது. ஆனால் காப்பர் உபதொகுதி சல்பைடுகள் வீழ்படிவிலேயே தங்கி விடுகின்றன. தயோ உப்புகள் அமிலத்தால் சிதைக்கப்படுகின்றன, தொகுதி V சல்பைடுகள் மீண்டும் வீழ்படிவடைகின்றன.

இந்த வீழ்படிவை பல்வேறுபட்ட முறைகளால் ஆராயலாம்.

(அ) அமில முறை: இது அடர் HCl-ஆல் சல்பைடுகள் அடையும் பல்வேறு விளைவுகளை அடிப்படையாகக் கொண்டது. டின், ஆண்டிமனி ஆகியவற்றின் சல்பைடுகள் கரைகின்றன. ஆனால் ஆர்செனிக், மெர்க்குரி ஆகியவற்றின் சல்பைடுகள் வீழ்படிவிலேயே உள்ளன.

(ஆ) கார முறை: ஆர்செனிக்கின் சல்பைடுகள் $(NH_4)_2CO_3$-இல் கரைகின்றன, ஆனால் தொகுதி V-இன் மற்ற சல்பைடுகள் கரைவதில்லை என்ற கருத்தை சார்ந்துள்ளது.

---

* சிங்குடன் டின் இருக்கக்கூடாது; இதை வெற்றுச் சோதனையால் உறுதிப்படுத்து.

** Hg_2^{++}-இன் வினைகளுடன் நன்கு ஒத்திருப்பதால் Hg^{++} எதிர் அயனிகளின் வினைகள் முன்பே தரப்பட்டுள்ளன. (அட்டவணை 22)

இந்த இரண்டு முறைகளும் கீழே தரப்பட்டுள்ள விரிவுரையிலும் பகுப்பாய்வு அட்டவணையிலும் (அட்டவணை 26) பயன்படுகின்றன. வீழ்படிவடைந்த சல்பைடுகள் முதலில் HCl-ஆல் பிரிக்கப்படுகின்றன. பின்னர் ஆர்செனிக்கை மெர்க்குரியிலிருந்து பிரிக்க HCl-இல் கரையாத As_2S_3, HgS-ஐ கொண்ட கசடை $(NH_4)_2CO_3$-டன் வினைப்படுத்தினால் ஆர்செனிக் $(NH_4)_3AsS_3$, $(NH_4)_3AsO_3$-ஆக கரைகிறது, ஆனால் HgS கசடாகத் தங்கிவிடுகிறது.

பகுப்பாய்வின் முற்பகுதியில் கலவைகளிலுள்ள அயனிகளையும் இணைதிறனையும் கண்டறிய நாம் முயன்றோம். தொகுதி V பகுப்பாய்வில் ஆர்செனிக், ஆண்டிமனி, டின் ஆகியவற்றின் இணைதிறனை நிர்ணயிப்பது மிகவும் கஷ்டம். ஏனென்றால் பகுப்பாய்வின்போது இவைகளின் இணைதிறன் பல தடவை மாறுகிறது. அத்தியாயம் VIII ஆர்செனிக் அயனிகளை தொடர்புபடுத்தி இக்கருத்து ஆராயப்பட்டுள்ளது.

தொகுதிகள் V—I அயனிக் கலவைகளின் பகுப்பாய்வு

1. முன்னோடி கவனித்தலும் சோதனைகளும்: (அ) கரைசலின் நிறத்தை குறித்துக்கொண்டு Cu^{++}, Cr^{+++}, Co^{++}, Ni^{++} போன்ற நிறமுள்ள அயனிகள் இருப்பதைப் பற்றிய ஊகங்களை அறிந்துகொள்.

(ஆ) கரைசலை முன்னர் நடுநிலைப்படுத்தாமல், தேவைப்பட்டால் நடுநிலைப்படுத்திய பின் கரைசலில் pH-ஐ நிர்ணயி. நீர்க்கரைசல்களில் மிகுதியாக நீராற்பகுப்படையும் ஆண்டிமனி, டின் உப்புகள் மேலும் Fe^{+++}, Bi^{+++}, மெர்க்குரி அயனிகளிருந்தால் கரைசல் மிகுந்த அமிலத் தன்மையைப் பெற்றுள்ளது.

AsO_3^{---}, AsO_4^{---} நேர் அயனிகள் மேலும் SnO_2^{--}, SnO_3^{--}, SbO_3^{---}, SbO_4^{---} இருந்தால் கரைசல்கள் காரத் தன்மையுடனிருக்கும். மேலும் காரக் கரைசல்கள் தொகுதி V தனிமங்களின் தயோ உப்புகளை கொண்டிருக்கலாம். அதாவது AsS_3^{---}, AsS_4^{---}, SbS_3^{---}, SbS_4^{---}, SnS_3^{---} நேர் அயனிகள்.

(இ) கரைசலை தனித்தனியாக எடுத்துக்கொண்டு வழக்கமான சோதனைகளால் Fe^{+++}, Fe^{++}, NH_4^+ ஆகியவற்றிற்கு சோதனை செய்.

2. தொகுதி IV-இன் முதல் உபதொகுதி எதிர் அயனிகளை பிரித்தல்: தொகுதி IV-இன் முதல் உபதொகுதி எதிர்அயனிகளை

HCl-ஆல் வீழ்படிவடையச் செய்து முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வை தொடங்கு (அறியவேண்டிய கரைசலிலுள்ள எந்த வீழ்படிவைப் பற்றியும் கருதாமல்).

வீழ்படிவில் AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ கார உப்புகளாக சிறிது ஆண்டிமனி, டின், பிஸ்மத் இருக்கலாம்.* தொகுதி IV எதிர் அயனிகளுக்கு விவரிக்கப்பட்டுள்ள பகுப்பாய்வின்படி இதை ஆராயவும்.

வடிநீர் தொகுதி V அயனிகளுடன் தொகுதி IV-இன் இரண்டாவது உபதொகுதி எதிர் அயனிகளையும் III, II, I தொகுதிகளின் எதிர் அயனிகளையும் கொண்டிருக்கும். கீழே விவரிக்கப்பட்டுள்ளபடி இதை ஆராயவும்.

3. Sn^{II}-ஐ Sn^{IV}-ஆக ஏற்றம் செய்தல்: டின்னுடைய சல்பைடுகளில் SnS_2 மட்டுந்தான் தயோ உப்பை கொடுப்பதால் H_2S-டன் வீழ்படிவடைதல் செய்யுமுன்பு ஈரிணைதிறன் டின்னை நான்கிணைதிறன் நிலைக்கு ஏற்றம் செய்யவேண்டும்.

கரைசலுக்கு 3—4 சொட்டுகள் 3% ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடை சேர்த்து மிகையான H_2O_2 சிதைக்க சில நிமிடங்கள் சூடு செய்.

மேற்பட்ட செய்முறை 4-இல் விவரிக்கப்பட்டுள்ளது.

4. கரைசலின் அமிலத் தன்மையை சரிசெய்வதும் ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் IV, V தொகுதிகளை வீழ்படிவடையச் செய்வதும்: மேற்கண்ட செய்முறையில் கிடைத்த கரைசலை தொகுதி IV-இன் முதல் உபதொகுதியுடைய வீழ்படிவை ஆராயும்போது கார உப்புகளை HCl-இல் கரைத்தால் பெறப்படும் வடிநீருடன் சேர்த்து H_2S-ஆல் வீழ்படிவடையச் செய்ய தேவைப்படும்** அமிலத்

---

* β-ஸ்டேன்னிக் அமிலம் $(H_2SnO_3)_5$ அல்லது மெட்டா ஆண்டிமனிக் அமிலத்தை $HSbO_3$ வீழ்படிவு கொண்டிருக்கும் தறுவாயை நாம் ஆராயவில்லை. இச்சேர்மங்களின் கரைசல் பகுதி 112-இல் ஆராயப்பட்டுள்ளது.

** காரக் கரைசல்களில் தொகுதி V அயனிகள் வீழ்படிவடையவில்லை என்பதை நினைவுபடுத்து. H_2S-ஆல் ZnS வீழ்படிவடைவதை தடுக்க கரைசல் அமிலத் தன்மையோடும் இருக்க வேண்டும். இருப்பினும் அமிலத் தன்மை மிக அதிகமாக இருக்கக்கூடாது. இல்லையென்றால் Cd^{++}, Sn^{++++} போன்ற எதிர் அயனிகள் வீழ்படிவடைவது முழுமையடையாது.

தன்மைக்கு (pH = 0.5) கரைசலை சரி செய். முதலில் கரைசல் வீரியமற்ற காரத் தன்மை அடையும் வரை 13N NH_4OH-ஐ சேர் (pH ≈ 9), இலேசான அமிலத் தன்மையை அடையும் வரை (pH = 3 – 5) 2N HCl-ஐ சேர்த்து மிகையான NH_4OH-ஐ அழி. முடிவாக கரைசலின் மொத்த கனஅளவில் $\frac{1}{5}$ கன அளவு 2NHCl-ஐ சேர். திரவத்திற்கு இரண்டு சொட்டுகள் NH_4I கரைசலைச்* சேர். (இதன் HCl செறிவு சுமார் 0.3 M).

ஏதாவது அயோடைடுகள் வீழ்படிவடைந்தால்** ஒதுக்கிவிட்டு கரைசல் மூலம் 5—7 நிமிடங்களுக்கு H_2S வாயுவை செலுத்து. 70—80°C-க்கு சூடு செய்யப்பட்ட நீரில் சோதனைக் குழாயை வை. குழாயிலுள்ளதை சம கனஅளவு குளிர்ந்த வாலைவடிநீருடன் விளாவி மீண்டும் H_2S-ஐ 2—3 நிமிடங்களுக்கு செலுத்து. வீழ்படிவை வடிகட்டி புதிதாக தயாரிக்கப்பட்ட H_2S நீரால் வீழ்படிவடைதல் முழுமையாயிற்ரு என்று சோதித்துப் பார். வீழ்படிவடைதல் முழுமையடையவில்லை யென்ருல் கரைசலை மீண்டும் நீருடன் விளாவி H_2S-ஐ செலுத்து. வீழ்படிவடைதல் முழுமையடையும் வரை இச் செய்முறையை தொடர்ந்து செய். வீழ்படிவு CuS, CdS, Bi_2 S_3, PbS (ஒரு பகுதி) தொகுதி V சல்பைடுகள் ஆகியவற்றைக் கொண்டிருக்கலாம். NH_4Cl-ஐ கொண்ட நீரால் கழுவி 5-இல் விவரித்துள்ளபடி ஆராய்க.

வடிநீரை பகுதி 73. 14 இல் காட்டியபடி ஆராய்க.

5. தொகுதி IV, V-ஐ பிரித்தல்: கழுவப்பட்ட சல்பைடு வீழ்படிவை கார NaS கரைசலுடன் இலேசாக சூடுசெய்து வினைப்படுத்தி 2—3 நிமிடங்கள் கலக்கு. தொகுதி V சல்பைடுகள் கரைந்து அவற்றையொத்த தயோ உப்புகளை கொடுக்கின்றன. ஆனல் தொகுதி IV சல்பைடுகள் கசடில் தங்கியுள்ளன. நீருடன் விளாவி வடிகட்டி வீழ்படிவை மீண்டும் சோடியம் சல்பைடுடன் வினைப்படுத்து.

இந்த இரண்டு செயல்முறைகளில் கிடைத்த வடிநீர்களை சேர்த்து 6-இன் படி ஆராய்க.

---

* Asv வீழ்படிவடைவதை தூண்ட NH_4I சேர்க்கப்படுகிறது. இதற்குப் பதில் அயோடினுடைய ஆல்கஹால் கரைசலை பயன்படுத்தலாம். I_2-ஐ H_2S, I^--ஆக ஒடுக்குகிறது.

** அயோடைடுகள் H_2S-டன் வினைப்பட்டு குறைவாகக் கரையும் சல்பைடுகளாக மாற்றப்படுகின்றன.

வீழ்படிவு CuS, CdS, Bi_2S_3, PbS-ஐ கொண்டிருக்கலாம்; சிறிது NH_4Cl-ஐ கொண்ட நீரால் கழுவி இதை பகுதி 73-இல் விவரிக்கப்பட்டுள்ள அல்ல. பகுதி 73-11இல் உள்ள கார கிளிசரால் முறையால் ஆராயலாம்.

6. தயோ உப்புகளைச் சிதைத்தல்: சேர்க்கப்பட்ட வடிநீர் AsS_3^{---}, AsS_4, SnS_3^{--}, HgS_2^{--} அயனிகளையும் மிகையான NaS, NaOH-ம் கொண்டிருக்கலாம். இதற்கு அடர் CH_3COOH-ஐ சொட்டு சொட்டாகச் சேர்த்து அமிலக் கரைசலை தயாரிக்கவும் (தொடர்ந்து கலக்கி pH$\leqslant$5 ஆகும் வரை).* தயோ உப்புகள் சிதைக்கப்பட்டு அவற்றை ஒத்த சல்பைடுகள் As_2S_3, Sb_2S_5, SnS_2 HgS சோடியம் சல்பைடிலிருந்து** தோன்றிய சல்பர் ஆகியவை வீழ்படிவடைகின்றன.

சோதனைக் குழாயை வீழ்படிவுடன் சில நிமிடங்களுக்கு நீர்த் தொட்டி மீது வைத்து சூடு செய். வடிகட்டு. CH_3COOH-ஐ சேர்த்து முழுமையாக வீழ்படிவடைதல் நிகழ்ந்ததா என்று சோதித்துப் பார். வீழ்படிவடைதல் முழுமையடைந்தால் வடிநீரை நீக்கு. வீழ்படிவை சிறிது NH_4Cl கொண்ட நீரால் கழுவு, 7-இல் குறிப்பிட்டபடி ஆராய்க.

7. **Sb, Sn ஆகியவற்றிலிருந்து As, Hg-ஐ பிரித்தல்:** வீழ்படிவடைந்த சல்பைடுகளை அடர் (12N) HCl-டனும் சம கன அளவு நீரோடும் 3—5 நிமிடங்கள் சூடு செய். டின், ஆண்டிமனி ஆகியவற்றின் சல்பைடுகள் கரைந்து $[SbCl_6]^{---}$, $[SnCl_6]^{--}$*** அயனிகளை கொடுக்கின்றன. ஆனால் As_2S_3, HgS கரையாமல்

---

* மிகையான CH_3COOH-ஐ தவிர்க்க வேண்டும்.

** பாலிசல்பைடுகளுடன் அசிட்டிக் அமிலம் வினைப்படுவதால் (வளி மண்டல ஆக்சிஜனால் ஏற்றமடைந்து தோன்றிய பாலிசல்பைடு Na_2S கரைசலில் உள்ளது) சல்பர் தோன்றுகிறது, சான்றாக:

$$Na_2S_2 + 2CH_3COOH = 2CH_3COONa + H_2S\uparrow + \downarrow S$$

சல்பர் வீழ்படிவு பால்போன்று வெண்மையாயுள்ளது, ஆனால் தொகுதி V சல்பைடுகள் மஞ்சளாக (Sn_2S_2, As_2S_3) ஆரஞ்சு சிவப்பாக (Sb_2S_5) அல்லது கறுப்பாக (HgS) இருக்கலாம். எனவே கரைசலை CH_3COOH-ஆல் அமிலப்படுத்தும்போது வெண்மை வீழ்படிவு தோன்றினால் தொகுதி V இருக்காது.

*** Sb_2S_5, HCl-இல் கரையும்போது Sb^{V}, Sb^{III}-ஆக ஒடுக்கமடைகிறது. $H_3(SbCl_6)$ அணைவு அமிலம் தோன்றுகிறது என்பது நினைவு இருக்கலாம். இதே சூழ்நிலையில் Sn^{IV} ஒடுக்கமடையாது, ஆனால் $H_2[SnCl_6]$ அணைவு அமிலத்தை கொடுக்கிறது.

சல்பருடன்* கசடில் உள்ளன. இவ்வீழ்படிவை KNO_3-ஐ கொண்ட நீரால் கழுவி 8-இன் படி ஆராய்க. 11-இல் விவரித்துள்ளபடி வடிநீரை ஆராய்க.

8. Hg-லிருந்து As-ஐ பிரித்தல்: கழுவப்பட்ட வீழ்படிவிற்கு நீரையும் மிகையான திண்ம $(NH_4)_2$**CO_3-யும் சேர்த்து கலக்கிக் கொண்டே 1 நிமிடத்துக்கு சீராக சூடு செய். As_2S_3 கரைந்து $(NH_4)_3AsS_3$ $(NH_4)_3AsO_3$-ஐ கொடுக்கிறது. HgS, S ஆகியவை கசடிலேயே உள்ளன.

வடிகட்டி, NH_4Cl-ஐ கொண்ட நீரால் வீழ்படிவை கழுவி 10-இன் படி ஆராய்க. வடிநீரை ஆராய 9-ஐ பார்.

9. As-ஐ கண்டறிதல்: (அ) வடிநீரின் ஒரு பகுதிக்கு ($(NH_4)_3AsS_3$, $(NH_4)_3AsO_3$, மிகையான $(NH_4)_2CO_3$-ஐ கொண்டது) 2N HCl-ஐ கவனமாக*** அமிலத்தன்மை அடையும் வரை சேர். மஞ்சள் நிற As_2S_3 வீழ்படிவு As இருப்பதை குறிக்கிறது.

(ஆ) எஞ்சியுள்ள வடிநீரை சில துளிகள் H_2O_2 கரைசலுடன் 1—2 நிமிடங்கள் சூடு செய். இதனால் AsS_3^{3-}, AsO_3^{3-} அயனிகள் AsO_4^{3-}-ஆக ஏற்றமடைகின்றன.

As-க்கு சோதனை செய்ய கரைசலை HNO_3-டன் அமிலப்படுத்தி சிறிதளவு திண்ம NH_4NO_3-ஐ சேர்த்து மிகையான அம்மோனியம் மாலிப்டேட் கரைசலை**** சேர்த்து 5—10 நிமிடங்

---

* இருப்பினும் சிறிய அளவில் ஆர்செனிக், மெர்க்குரிக் சல்பைடுகள் கரைகின்றன. எனவே வடிகட்டு முன்பு சூடான திரவத்தின்மூலம் 1 நிமிடத்திற்கு H_2S-ஐ செலுத்தி அவைகளை வீழ்படிவடையச் செய்வது சிறந்தது.

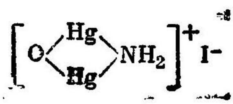
** தொகுதி II எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்ய பயன்படும் $(NH_4)_2CO_3$ கரைசலை இத்தறுவாயில் பயன்படுத்த இயலாது, ஏனென்றால் இது NH_4OH-ஐ கொண்டுள்ளது. எனவே டின், ஆண்டிமனி சல்பைடுகள் HCl-இல் முழுவதும் கரைக்கப்படாமலிருந்தால் கரையும். இதன் விளைவாக ஆர்செனிக் உள்ளது என தவறாக குறிப்பிட வேண்டியிருக்கும்.

*** HCl-ஐ வேகமாக சேர்த்தால் வெளிப்படும் CO_2 சோதனைக் குழாயிலிருந்து திரவத்தை வெளியேற்றும்

**** வீழ்படிவடைந்த $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$-இன் கரைதிறனை குறைக்க NH_4NO_3 சேர்க்கப்படுகிறது மிக அதிகமாக அம்மோனியம் மாலிப்டேட் கரைசலை சேர்க்க வேண்டும் இல்லையென்றால் மிகையான ஆர்செனேட்டில் கரையும் தன்மை காரணமாக வீழ்படிவு உண்டாவதில்லை.

களுக்கு சூடு செய். மஞ்சள் நிற படிக $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$ வீழ்படிவு தோன்றினால் As இருப்பது உறுதியாகிறது. மற்றொரு AsO_4^{---}-ஐ கண்டறிய காரக் கரைசலில் H_2O_2-டன் வினைப் படுத்திய பின் மக்னீசியா கலவையுடன் சேர்க்கவேண்டும், அல்லது நுண்படிக ஆய்வுச் சோதனை கொண்டு கண்டறியலாம்.

10. Hg^{++}-ஐக் கண்டறிதல்: HgS, S உள்ள இந்த வீழ்படிவை அடர் (12N) HCl, KI கரைசல் கலவையுடன் 2—3 நிமிடங்கள் கலக்கிக்கொண்டே சூடு செய். HgS கரைந்து $[HgI_4]^{--}$ அணைவு அயனிகளை கொடுக்கிறது. வடிகட்டி கரையாத கசடை (S) நீக்கி* வினையின்போது தோன்றிய H_2S-ஐ நீக்க சூடு செய். பின்னர் 1 சொட்டு 2N NH_4OH-யும் மிகையான அடர் NaOH கரைசலையும் சேர். செம்பழுப்பு நிற வீழ்படிவு



தோன்றினால் Hg^{++} உள்ளதென்றறியலாம்.

குறிப்பு : பின்வருவது Hg^{++}-இன் மற்றொரு சோதனை. வீழ்படிவை சில சொட்டுகள் இராஜத் திராவகத்துடன் சூடு செய். HgS கரைந்தபோது சல்பரை வடிகட்டி வடிநீரை மூசையில் எடுத்துக்கொண்டு மிகையான இராஜத் திராவகத்தை நீக்க (உலர்ந்த நிலைக்கு அல்ல, இல்லையென்றால் வினையின்போது உண்டான $HgCl_2$ ஆவியாகிவிடும்) கவனமாக ஆவியாக்கு. கரைசலை நீருடன் விளாவி ஒரு பகுதியைக்கொண்டு $SnCl_2$-டன் சோதனை செய். வெண்ணிற வீழ்படிவு தோன்றி மிகையான வினைப்பொருளில் சாம்பல் நிறமானால் ($Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$) Hg^{++} உள்ளதென்று அறியலாம்.

11. Sn, Sb-ஐ கண்டறிதல் : 7-இல் கிடைத்த $[SbCl_6]^{---}$, $[SnCl_6]^{--}$ அயனிகள் மிகையான HCl கொண்ட வடிநீரைக் கொண்டு டின், ஆண்டிமனி ஆகியவற்றிற்கு சோதனை செய்.

(அ) Sn-ஐ கண்டறிதல் : ஒரு சொட்டுக் கரைசலுக்கு ஒரு சொட்டு 2N NH_4OH-ஐ சேர். வீழ்படிவு தோன்றினால் ஒரு சொட்டு 2N HCl-ஆல் அமிலப்படுத்தி சொட்டை சுற்றி கரை தோன்றும் வரை சீராக சூடு செய். குளிர்வித்து படிகங்களை

---

* இதை செய்யாவிட்டால் தேவைப்படும் வீழ்படிவிற்குப் பதில் HgS தோன்றுகிறது.

நுண்நோக்கியால் பார். $(NH_4)_2[SnCl_6]$-இன் தனிச் சிறப்பான எண்முக வடிவ படிகங்கள் (படம் 41-இல் காட்டப்பட்டுள்ளதை ஒத்த) தோன்றுவது டின் இருப்பதை குறிக்கிறது. இதே சோதனையை HCl–ஆல் அமிலப்படுத்தப்பட்ட ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய மூலக் கரைசலைக் கொண்டு தொகுதி IV-இன் முதல் உபதொகுதி வீழ்படிவை நீக்கியபின் ஒரு சொட்டு H_2O_2-டன் சூடு செய்து (Sn^{++} அயனிகளை Sn^{++++}-ஆக மாற்ற) நிகழ்த்தலாம்.

(ஆ) ஆண்டிமனியைக் கண்டறிதல்: ஒரு டின் தகட்டின்மீது ஒரு சொட்டு கரைசலை வைத்திரு. கறுப்புப்பொட்டு உண்டானால் நீரால் நன்கு கழுவி ஒரு சொட்டு புதிதாக தயாரிக்கப்பட்ட NaBrO கரைசலுடன் வினைப்படுத்து. பொட்டு மறையா விட்டால் ஆண்டிமனி உள்ளது* என்றறியலாம்.

மாற்றுச் சோதனைகள்: ஹைட்ராக்சி குயுனோலின் KI-டன் சோதனை (பகுதி 77, 8), அல்லது மெத்தில் வயலட் சோதனை (பகுதி 77, 5), அல்லது பாஸ்போமாலிப்டிக் அமிலத்துடன் பொட்டுச் சோதனை (பகுதி 77, 6).

12. Sn^{IV}-ஐ Sn^{II}-ஆக ஒடுக்குதலும் Sn^{++}-க்கு உறுதிச் சோதனையும்: $(NH_4)_2[SnCl_6]$ படிகங்கள் தோன்றும் சோதனையின் முடிவுகள் நிச்சயமற்றிருந்தால் உறுதிச் சோதனைகள் செய்ய வேண்டும். முதலில் Sn^{IV}-ஐ Sn^{II}-ஆக ஒடுக்கு. சோதனை 11-இல் எஞ்சிய அமிலக் கரைசலுக்கு மக்னீசியம் உலோகம் ஒரு துண்டை சேர்த்து அது முழுதும்** கரையும் வரை வைத்திரு. இதனால் $[SnCl_6]^{--}$ ஒடுக்கமடைந்து Sn^{++} அல்லது உலோக டின் கூட உண்டாகிறது. அப்போது $[SbCl_6]^{--}$ ஒடுக்கமடைந்து ஆண்டிமனி உலோகம் கறுநிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது. மக்னீசியம் கரைந்தபின் 1–2 சொட்டுகள் அடர் HCl-ஐ சேர்த்து சூடு செய்து டின் உலோகம் தோன்றியிருந்தால் கரைக்க இலேசாக சூடு செய். Sb கசடை வடிகட்டி*** வடிநீரைக் கொண்டு டின்னுக்கு

---

* As_2S_3-டன் HCl வினைப்படும்போது இது அரைகுறையாக கரைந்திருந்தால் ஆர்செனிக்கும் கறுப்பு பொட்டை கொடுக்கும் என்பது நினைவிருக்கலாம் (7 பார்). இருப்பினும் NaBrO-டன் வினைப்படுததினால் ஆர்செனிக் பொட்டு மறைகிறது, Sb பொட்டு மறைவதில்லை. அமிலக் கரைசலில் Sb பொட்டும் மறைகிறது. எனவே பொட்டை நீரினால் நன்கு கழுவி HCl-ஐ நீக்கு.

** தேவைப்பட்டால் சில சொட்டுகள் HCl-ஐ சேர்.

*** மாற்று முறையாக Sb-ஐ HCl, H_2O_2-டன் சூடு செய்து கரைத்து கரைசலைக் கொண்டு Sb-க்கு சோதனை செய்யலாம்.

தொகுதி V—I எதிர் அயனிகளின் கலவைகளுடைய பகுப்பாய்வு

1. முன்னோடிச் சோதனைகள்—pH-ஐ நிர்ணயி; NH_4^+, Fe^{++}, Fe^{+++}-க்கு சோதனை செய்.

2. தொகுதி IV-இன் முதல் உப தொகுதியை HCl-ஆல் (குளிர்ந்த நிலையில்) பிரி.

வீழ்படிவு: AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ (ஆண்டிமனி, டின், பிஸ்மத், ஆகியவற்றின் கார உப்புகள் ஓரளவு) அட்டவணை 23-இன்படி ஆராய்க.

வடிநீர்: Cu^{++}, Cd^{++}, Pb^{++} (ஓரளவு), Bi^{+++}, As, Sb, Sn அயனிகள் தொகுதிகள் III, II, I (HCl) எதிர் அயனிகள்.

3. Sn^{II}-ஐ H_2O_2-ஆல் Sn^{IV}-ஆக ஏற்றம் செய்.

4. அமிலத் தன்மையைச் சரிசெய்து ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் தொகுதி V, தொகுதி IV-இன் இரண்டாவது உபதொகுதியை வீழ்படிவடையச் செய்.

வீழ்படிவு: CuS, CdS, PbS, Bi_2S_3, HgS, As_2S_3, Sb_2S_5, SnS_2, S

5. கரைசலை தொகுதி V வினைபொருளுடன் ($Na_2S+NaOH$) வினைப்படுத்தி தொகுதிகள் IV V அயனிகளை பிரி.

வீழ்படிவு: CuS, CdS, PbS, Bi_2S_3, S) HNO_3-இல் கரை, அட்டவணை 23-ஆல் ஆராய்க அல்லது காரகிளிசரால் முறையால்

வடிநீர்: AsS_3^{---}, SbS_4^{---}, SnS_3^{--}, HgS_2^{--}, (Na_2S, NaOH).

6. தயோ உப்புகளை CH_3COOH-ஆல் சிதை.

வீழ்படிவு: AsS_3, Sb_2S_5, SnS_2, HgS (S)

7. Sb, Sn-லிருந்து As, Hg-ஐ HCl-ஆல் பிரி.

வீழ்படிவு: AsS_3, HgS (S)

8. Hg-லிருந்து As-ஐ $(NH_4)_2CO_3$-ஆல் பிரி.

கசடு: HgS (S)

10. HCl, KI கலவையில் கரை, H_2S-ஐ நீக்கு, Hg^{++}-க்கு சோதனை செய்.

வடிநீர்: AsS_3^{---}, AsO_3^{---}, $(NH_4)_2CO_3$

9. As-க்கு சோதனை செய்

வடிநீர்: $[SbCl_9]^{---}$, $[SnCl_6]^{--}$, HCl)

11. $[SbCl_6]^{---}$, $[SnCl_6]^{--}$-க்கு சோதனை செய்

12. $[SnCl_6]^{--}$ $[SbCl_6]^{---}$-ஐ Mg-ஆல் ஒடுக்கு.

வீழ்படிவு: உலோக Sb ஆராயப்படவில்லை

வடிநீர்: Sn^{++} (Mg^{++}) Sn^{++}-க்கு சோதனை செய்.

வடிநீர்: CH_3COONa, CH_3COOH, H_2S ஆராயப்படவில்லை.

வடிநீர்: தொகுதிகள் III, II, I எதிர் அயனிகள், H_2S-ஐ நீக்கு, கரைசலை ஆவியாக்கு, செறிவுபடுத்து, தொகுதி II, I எதிர் அயனிகள் உள்ளனவா என்று ஆராய்க. (அட்டவணை 18, 19 பார்)

சோதனை செய். (அ) Hg_2Cl_2-டன் வினைப்படுத்தி (Hg_2Cl_2-இன் வெண்ணிற வீழ்படிவு மிகையான Sn^{++} முன்னிலையில் சாம்பல் நிறமாகிறது) அல்லது (ஆ) அம்மோனியம் பாஸ்போமாலிப்டேட் சோதனையால் பார். அல்லது பிக்ரிக் அமிலத்துடன் சோதனை செய்.

13. தொகுதிகள் III, II, I-அயனிகளைக் கண்டறிவதற்கான கரைசலைத் தயாரித்தல். ஒரு மூசையில் தொகுதிகள் IV, V-ஐ ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடையச் செய்தலிலிருந்து கிடைத்த வடிநீரை குறைந்த கன அளவிற்கு ஆவியாக்கி மிகையான H_2S ஐ நீக்கி வீழ்படிவடைந்த சல்பரை வடிகட்டு. வடிநீரை தொகுதி III பகுப்பாய்விற்கு விவரித்துள்ளபடி ஆராய்க.

80. ஹைட்ரஜன் சல்பைடின் உதவியில்லாமல் எதிர் அயனிகளின் பண்பறி பகுப்பாய்வு

இந்நூலில் விவரிக்கப்பட்டுள்ள எதிர் அயனிகளின் பண்பறி பகுப்பாய்வினுடைய பழைய முறை தொகுதி பிரித்தலுக்கு ஹைட்ரஜன் சல்பைடை பயன்படுத்தும் இடர்ப்பாடை கொண்டுள்ளது. இவ்வாறு வெறுப்பூட்டும் மணத்தையும் உடல் நலத்திற்கு கேடுவிளைவிப்பதாயும் உள்ளது. திறன்மிக்க புகை வெளியேற்றும் பெட்டி உள்ள சிறப்பான ஹைட்ரஜன் சல்பைடு அறையில் இவ்வினைகளை நிகழ்த்தவேண்டியுள்ளது. மேலும் இம் முறையில் பல இடர்ப்பாடுகள் உள்ளன.

1. முதன்மையாக ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் பகுப்பாய்வு தொகுதிகளைப் பிரிப்பது சகவீழ்படிவடைதல் வீழ்படிவடைதலின் பின் விளைவுகளால் துல்லியமாக இல்லை. சான்றாக தொகுதிகள் IV, V சல்பைடுகளின் வீழ்படிவை கரைசலுடன் தொடர்புகொள்ளுமாறு வைத்திருந்தால் சிங்க் சல்பைடுகளின் பின் வீழ்படிவடைதல் நிகழ்கிறது. எனவே இதன் விளைவாக Zn^{++} அயனியை தவிர விடவேண்டியிருக்கும். இதேபோல் Ni^{++}, Co^{++} முதலிய தொகுதி III எதிர் அயனிகள் தொகுதிகள் IV, V எதிர்அயனிகளுடன் சகவீழ்படிவடையலாம்.

2. $(NH_4)_2S_2$-டன் வினைப்படுத்தினால் தொகுதி V சல்பைடுகளுடன் காப்பர் மெர்க்குரி II சல்பைடுகளும் கணிசமான அளவில் கரைகின்றன. மாறாக ஸ்டேன்னஸ் சல்பைடை பல தடவை $(NH_4)_2S_2$ கரைசலுடன் வினைப்படுத்தினாலும் முழுவதையும் கரைப்பது கடினம்.

3. ஓரளவு SO_4^{--} அயனிகளைக் கொண்ட (S^{--} அயனிகள் வளிமண்டல ஆக்சிஜனால் ஏற்றம் பெறுவதால்) H_2S, $(NH_4)_2S$ கரைசல்கள் தொகுதி II எதிர் அயனிகள் இழப்பிற்கும் காரணமாயுள்ளன. இவைகள் தொகுதிகள் III, IV, V சல்பைடுகளுடன் சுமாராகக் கரையும் சல்பேட்டுகளாக வீழ்படிவடைகின்றன. தொகுதி II எதிர் அயனிகள் தொகுதி III-டன் வீழ்படிவடையலாம். ஏனென்றால் தொகுதி III எதிர்அயனிகளை பிரிக்க பயன்படும் அம்மோனியம் சல்பைடும் அம்மோனியாவும் காற்றிலிருந்து உறிஞ்சப்படும் CO_2-ஆல் தோன்றிய $(NH_4)_2CO_3$-ஐ கொண்டிருக்கின்றன.

4. மற்ற எல்லா தொகுதிகளையும் ஒன்றன்பின் ஒன்றாக பிரித்த பின் கிடைக்கும் கரைசலிலுள்ள தொகுதி I எதிர் அயனிகளை கண்டறிவதில் அடிக்கடி தவறான முடிவுகளை அடைய நேரிடுகிறது. ஏனென்றால் பரப்புக் கவர்ச்சியாலும் மற்ற சகவீழ்படிவடைதலாலும் இந்த எதிர் அயனிகளின் செறிவு மிகவும் குறைக்கப்படுகிறது. எனவே அவைகளுக்கான சோதனைகளின் நுட்பத் தன்மை குறைவாயுள்ளது. முன்பே கூறியபடி கன உலோகங்களை தூய்மையான சோடியம் கார்பனேட்டு (K^+-க்கு சோதனை செய்வதில்) அல்லது பொட்டாசியம் கார்பனேட்டு (Na^+-க்கு சோதனை செய்வதில்) கரைசலால் வீழ்படிவடையச் செய்த பின்னர் அறியவேண்டிய கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு K^+, Na^+-க்கு சோதனை செய்வது நல்லது. K^+-க்கு சோதனை செய்யுமுன்பு கரைசலை ஆவியாக்கி நன்கு சூடு செய்து அல்லது ஃபார்மால்டிஹைடுடன் வினைப்படுத்தி ஹெக்சமெத்திலின் டெட்ரமைனாக மாற்றி அம்மோனியம் அயனியை நீக்கவேண்டும்.

5. சல்பைடுகளை வீழ்படிவடையச் செய்வதில் கரைசலின் அமிலத்தன்மையை சரிசெய்வது மிக முக்கியம். இருப்பினும் கார உப்புகள் வீழ்படிவடைவதால் இச் செயல்முறை மிகவும் எளிதற்றதாயுள்ளது. இவ்வுப்புகள் கரைசலிலுள்ள அமிலத்தை முழுவதும் நடுநிலைப்படுத்து முன்பே தோன்றிவிடுகின்றன எனவே மிகையான அம்மோனியாவை சேர்ப்பது தேவைப்படுகிறது (லிட்மஸ் தாள் காரத் தன்மை காட்டும் வரை). பின்னர் மிகையான அம்மோனியாவை அமிலத்தால் அழி. இதன் விளைவாக மிகுதியாக அம்மோனியம் உப்புகள் கரைசலில் சேகரமாவதால் உப்பு விளைவு அதிகரிக்கிறது. மேலும் Cl^- அயனிகளின் அணைவு கொடுக்கும் வினையை கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். இதனால் சில சல்பைடுகளும் Ag^+, $AgCl$-ஆகவும் வீழ்படிவடைவது அரைகுறையாக உள்ளது. சான்றாக மிகுதியான NH_4Cl-ஐ

கொண்ட மிதமான அமிலக் கரைசல்களில் CdS வீழ்படிவடை, வதில்லை.

6. தொகுதி IV சல்பைடுகளை HNO_3-இல் கரைப்பதும் அவ்வளவு சரியான செய்முறையாகாது. ஏனென்றால் மெர்க்குரிக் சல்பைடு பொதுவாக Cu^{++}, Pb^{++}, Cd^{++} Bi^{+++} அயனிகளுடன் ஓரளவு கரைகிறது. குறிப்பாக Cl^- அயனிகள் வீழ்படிவிலிருந்து நன்கு கழுவி நீக்கப்படாமலிருந்தால் இது நிகழ்கிறது.

ஹைட்ரஜன் சல்பைடு முறையின் மற்ற குறைகளையும் குறிப்பிடலாம். இந்த முறையை பதிலீடு செய்ய, முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வால் H_2S-ஐ பயன்படுத்தாமல் எதிர் அயனிகளை கண்டறிய வேதித்துறை ரீதியாக திருப்தியான ஒரு முறையைக் கண்டுபிடிக்க ஆய்வாளர்கள் இன்னும் முயன்று கொண்டிருக்கிறார்கள்.

சில முறைகளில் பழைய முறையிலுள்ளபடி சல்பைடுகளின் பண்புகளை அடிப்படையாகக் கொண்டே தொகுதிகள் பிரிக்கப்படுகின்றன, ஆனால், H_2S-க்குப் பதில் சல்பரைக் கொண்ட மற்ற சில வினைப்பொருள்களால் சல்பைடுகள் தோன்றுகின்றன. அவைகளில் $Na_2S_2O_3$ அடங்கும். இது அமிலக் கரைசலில் பல எதிர் அயனிகளை சல்பைடுகளாக வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. அம்மோனியம் தயோஅசிட்டேட் NH_4CH_3COS; அம்மோனியம் டைதயோகார்பனேட் $(NH_4)_2COS_2$, மற்ற சேர்மங்கள் பயனாகின்றன. இந்த வினைப்பொருள்களால் வீழ்படிவடைந்த சல்பைடுகளை அடுத்தாற்போல் அமிலங்களில் கரைக்கும்போது H_2S வெளிப்படுவதால் எல்லா முறைகளும் ஓரளவுதான் பிரசினையை தீர்க்கின்றன.

மற்ற ஆராய்ச்சியாளர்கள் பழைய முறையை மிகவும் தீர்மான முறையில் மறுக்கிறார்கள். தொகுதிகள் அல்லது தனிப்பட்ட அயனிகளைப் பிரிக்க சல்பைடுகளைப் பயன்படுத்துவதை முழுமையாக தடை செய்தால்தான் ஆய்வாளரை H_2S-ஐ பயன்படுத்துவதிலிருந்து விடுவிக்க முடியும் என்பது அவர்களின் சரியான கருத்து. இம்முறைகளில் எதிர் அயனிகளைப் பிரிக்க உலோகங்களின் ஹைட்ராக்சைடு, பாஸ்பேட்டு, கார்பனேட்டு போன்ற மற்ற சேர்மங்களுடைய அல்லது தனி உலோகத்தின் பண்புகள் அடிப்படையாக கொள்ளப்பட்டுள்ளன.

சான்றாக I. S. சகியேவால் தோற்றுவிக்கப்பட்ட முறையில் தொகுதிகள் பின்வருமாறு பிரிக்கப்பட்டுள்ளன:

தொகுதி I: ஆண்டிமனி, டின் ஆகியவை கரைசலை HNO_3-டன் ஆவியாக்கும்போது $HSbO_3$, H_2SnO_3-ஆக வீழ்படிவடைகின்றன.

தொகுதி II: Ag, Hg_2^{++}, Pb^{++} ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தால்* வீழ்படிவடைகின்றன.

தொகுதி III: Fe^{+++}, Bi^{+++}, Cr^{+++}, Al^{+++}, Pb^{++}, Mn^{++} அம்மோனியம் குளோரைடு முன்னிலையில் அம்மோனியாவால் வீழ்படிவடைகின்றன.

தொகுதி IV: Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} அம்மோனியம் கார்பனேட்டால் வீழ்படிவடைகின்றன.

தொகுதி V: Cu^{++}, Cd^{++}, Zn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Mg^{++} பேரியம் ஹைட்ராக்சைடால் வீழ்படிவடைகின்றன.

தொகுதி VI: Na^+, K^+, NH_4^+ தொகுதி வினைப்பொருள் இல்லை.

H_2S பயன்படாத மற்றொரு முறை வேறுபட்ட உலோகங்களின் ஹைட்ராக்சைடுகளுடைய பண்புகளிலுள்ள வேறுபாடுகளையும், அவைகளின் குளோரைடுகள், சல்பேட்டுகள் ஆகியவற்றின் கரைதிறன்களையும் அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது. இம்முறையால் தொகுதிகள் (S. D. பெஸ்கோவ், S. D. Beskov, O. A. சிலிஸ் கோவ்ஸ்கயா O. A. Slizkovskaya முறை) பின்வருமாறு பிரிக்கப்பட்டுள்ளன.

தொகுதி I: Ag^+, Hg_2^{++}, Pb^{++} சுமாரான கரைதிறனுள்ள குளோரைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

தொகுதி II: Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} சுமாரான சல்பேட்டுகளை கொடுக்கின்றன.

தொகுதி III: Al^{+++}, Cr^{+++}, Zn^{++}, As, Sn அயனிகள்; சரியல்பு ஹைட்ராக்சைடுகளைக் கொடுக்கின்றன. இவைகள் மிகையான NaOH, H_2O_2-டன் வினைப்பட்டு கரைந்து கரைசலில் உள்ளன. (தொகுதிகள் IV, V எதிர் அயனிகள் இச்சூழ்நிலையில் வீழ்படிவடைகின்றன.)

---

* இம்முறையில் Hg^{++}, H_3PO_3-ஆல் Hg_2^{++}-ஆக ஒடுக்கப்படுகிறது; ஆர்செனிக் $AsCl_3$-ஆக ஆவியாகிறது. எனவே இம்முறை Hg^{++} அயனிகள் அல்லது மூவிணைதிறன் ஐந்திணைதிறன் ஆர்செனிக்கை உள்ளடக்கவில்லை.

தொகுதி IV: Fe^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Mg^{++}, Bi^{+++}, Sb^{+++}; சரில்பற்ற மிகையான அம்மோனியாவில் கரையாத ஹைட்ராக்சைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

தொகுதி V: Cu^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}; மிகையான அம்மோனியாவில் கரைந்து அம்மைன்களைக் கொடுக்கும் ஹைட்ராக்சைடுகளை தருகின்றன.

தொகுதி VI: K^+, Na^+, NH_4^+

இம்முறையில் முதல் படியாக தொகுதிகள் I-ம், II-ம் HCl, H_2SO_4-ஆல் வீழ்படிவடைகின்றன. இந்த தொகுதிகளை நீக்கிய பின்னர் வடிநீரை தனித்தனியாக எடுத்துக்கொண்டு NH_4^+, Na^+, K^+ ஆகியவற்றை பின்னச் சோதனையால் கண்டறியலாம். எஞ்சியுள்ள கரைசலுடன் மிகையான NaOH, H_2O_2-ஐ சேர்க்க வேண்டும். தொகுதி III எதிர் அயனிகள் கரைசலிலுள்ளன, ஆனால் தொகுதிகள் IV, V எதிர் அயனிகள் வீழ்படிவடைகின்றன. வீழ்படிவை HNO_3-டன் வினைப்படுத்தினால் $HSbO_3$ தவிர எல்லா ஹைட்ராக்சைடுகளும் கரைகின்றன. இதை வடிகட்டி வடிநீரிலுள்ள அமிலத்தை Na_2CO_3-ஆல் நடுநிலைப்படுத்தி மிகையான அம்மோனியா சேர்க்கப்படுகிறது. தொகுதி V எதிர் அயனிகள் கரைசலிலேயே அமீன் அணைவுகளாக உள்ளன. ஆனால் தொகுதி IV ஹைட்ராக்சைடுகள் வீழ்படிவடைகின்றன.

V. I. பெட்ராஷன் (V. I Petrashen) தோற்றுவித்த முறையையும் குறிப்பிட வேண்டும். இம்முறையில் தொகுதிகளை பிரித்துள்ளது அசிட்டிக் அமிலம், அம்மோனியா, கனிம அமிலங்களில் பாஸ்பேட்டுகளின் வேறுபட்ட கரைதிறன்களை அடிப்படையாக கொண்டுள்ளது. N. T. தனேவ் ஒரு முறையை இயற்றியுள்ளார். இதில் எல்லா எதிர் அயனிகளையும் இரண்டு பெரிய தொகுதிகளாக பிரித்துள்ளார். கரைசலை (குளோரைடுகள் அல்லது நைட்ரேட்டுகளை) சிங்க் உலோகத் தூளுடன் வினைப்படுத்துவது இதற்கு அடிப்படையாக உள்ளது. சில எதிர் அயனிகள் உலோகங்களாக ஒடுக்கமடைந்து வீழ்படிவடைகின்றன. மற்றவைகள் கரைசலிலேயே உள்ளன.

ஹைட்ரஜன் சல்பைடு பயன்படாத பல பண்பறி பகுப்பாய்வு முறைகள் சிறப்பு நூல்களில் விரிவாக விவரிக்கப்பட்டுள்ளன.

முறைகள் பல இருப்பினும் எதுவும் விரிவாக பயன்படவில்லை. இதற்குக் காரணம் ஹைட்ரஜன் சல்பைடு முறையிலுள்ளது

போலவே பல முறைகளில் சம எண்ணிக்கையில் குறைகளுள்ளன. ஹைட்ரஜன் சல்பைடு முறை தோற்றுவிக்கப்பட்ட கடந்த 120 ஆண்டுகளில் இதன் எல்லா விவரங்களும் முழுமையாக ஆராயப் பட்டுள்ளதால் இது ஐயத்திற்கிடமற்ற நன்மையை பெற்றுள்ளது. மேலும் பண்பறி பகுப்பாய்வின் பழைய முறை கற்பித்தல் அடிப்படையிலும் முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளது, ஏனென்றால் இது கொள்கைக்கும் பகுப்பாய்வு செய்முறைக்கும் இடையே நல்ல தொடர்பை ஏற்படுத்துகிறது. சிற்றளவு பகுப்பை பயன் படுத்தினுல் ஹைட்ரஜன் சல்பைடின் நச்சுத் தன்மை விளைவுகள் மிகவும் குறைக்கப்படுகின்றன. சிற்றளவு பகுப்பு முறையை பயன் படுத்துவது மற்ற பல காரணங்களாலும் நன்மை உள்ளதாகும்! (பகுப்பாய்வு துரிதப்படுத்தப்படுகிறது, வினைப்பொருள்கள் குறை வாக செலவாகிறது, எனவே அரிதான விலை மிகுந்த பொருள்கள் கிட்டுகின்றன. மாணவனின் பணிசெய்யும் இடம் மிகவும் ஒழுங் காகவும் பகுப்பாய்வு செய்வது சோர்வு குறைந்ததாகவும் உள்ளது, முதலியன.)

வினுக்களும் கணக்குகளும்

1. தொகுதி V எதிர் அயனிகளை (அ) தொகுதி III எதிர் அயனிகள், (ஆ) தொகுதி IV எதிர் அயனிகள் ஆகியவற்றிலிருந்து வேறுபடுத்தும் சல்பைடுகளின் பண்புகளை கூறு.

2. தயோ உப்புகள் என்ருல் என்ன ?

3. தயோ உப்புகள் எவ்வாறு தோன்றுகின்றன? அவைகளுடன் அமிலங்களின் வினை என்ன? இந்த வினைகளுக்கு சமன்பாடுகளை எழுது.

4. தொகுதி V-ஐ தொகுதி IV-லிருந்து பிரிக்க எந்த வினைப்பொருள் பயன்படுகிறது ? இதற்கு ஏன் அம்மோனியம் சல்பைடை பயன்படுத்தக் கூடாது ?

5. SnS, As_2S_3 ஆகியவற்றுடன் அம்மோனியம் சல்பைடு, பாலி சல்பைடு ஏற்படுத்தும் விளைவுகளை விவரி.

6. தொகுதி V எதிர் அயனிகளுடைய சல்பைடுகளின் அமிலத் தன்மைக்கு என்ன விளக்கம் ?

7. $NaAsO_2$-டன் H_2S-இன் வினை என்ன ? ஏன் அமிலக் கரைசலில் மட்டும் ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் ஆர்செனிக் வீழ்படிவடைகிறது என்று விளக்கு.

8. ஆர்செனேட்டுகளின் கரைசல்கள் (அ) மிதமான அமிலக் கரைசல் களில் சூடுபடுத்தும்போது; (ஆ) செறிவுமிக்க அமிலக் கரைசல்களில் குளிர்ந்த நிலையில் ஹைட்ரஜன் சல்பைடுடன் ஏற்படுத்தும் வினையை விவரி.

9. ஆர்செனிக் (V) ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடைவதை எவ்வாறு துரிதப்படுத்துவது ?

10. (அ) As_2S_3, As_2S_5 ஆகியவற்றை NaOH-லும் $(NH_4)_2CO_3$-லும் கரைக்கும்போது; (ஆ) அதே சல்பைடுகளை HNO_3-இல் NaOH, H_2O_2 கலவையில் கரைக்கும்போது; (இ) அமிலக் கரைசலில் AsO_4^{---} அயனிகளை சிங்க் உலோகத்தால் AsH_3-ஆக ஒடுக்கும்போது நிகழும் வினைகளுக்கான சமன்பாடுகளை எழுது. AsH_3 உண்டாவதை எவ்வாறு கண்டறிவாய்?

11. ஆர்செனைட்டுகளிலிருந்து ஆர்செனேட்டுகளை வேறுபடுத்தும் வினைகள் யாவை ?

12. ஆண்டிமனி, டின் ஆகியவற்றிலிருந்து ஆர்செனிக்கை பிரிக்க பயன்படும் முறைகள் யாவை ?

13. மூவிணைதிறன் ஐந்திணைதிறன் ஆண்டிமனி உப்புகளுடன் நீரின் வினை என்ன ? இவ்வினைகளுக்கு சமன்பாடுகளை எழுது.

14. ஆண்டிமனி, டின் உப்புகளுடன் சிங்க், இரும்பு உலோகங்களின் வினை என்ன ?

15. இரும்பு உலோகம் ஏன் Sn^{++++} அயனிகளை Sn^{++}-ஆக ஒடுக்குகிறது, ஆனால் உலோக டின்னாக அல்ல என்று விளக்கு.

16. Sn^{++} அயனிகள் ஏன் Fe^{+++}-ஐ Fe^{++}-ஆக ஒடுக்குகின்றன. ஆனால் இரும்பு உலோகமாக அல்ல என்று விளக்கு.

17. Sn^{++} அயனிகளை பிஸ்மத் உப்புகளால் சோதிக்கு முன்பு ஏன் Fe^{++} அயனிகளை பிரிக்க வேண்டும் என்று விளக்கு. இப்பிரித்தல் எவ்வாறு செய்யப்படுகிறது ?

18. எல்லா ஐந்து தொகுதிகளின் கலவையை HCl, H_2S-டன் முன்பே வினைப்படுத்தாமல் மிகையான $(NH_4)_2S$-ஐ உடனே சேர்த்தால் கரைசலிலும் வீழ்படிவிலும் என்ன காணப்படும் ?

7. டைட்டேனியம், வனேடியம், மாலிப்டினம், டங்ஸ்டன் தனிமங்கள்

81. பொதுவான சிறப்பியல்புகள்

தனிமங்கள் Ti, V. Mo, W ஆகியவை வழக்கமாக அரிதான உலோகங்கள் என்று வகைப்படுத்தப்படுகின்றன. இருப்பினும் சில உலோகங்கள் இயற்கையில்* அதிகமாக கிடைப்பதால் இப்படி விவரிப்பது சரியல்ல. இந்த தனிமங்கள் சிறப்பு எஃகுகள், ஃபெரஸ் உலோகக் கலவைகள் தயாரிப்பதில் விரிவாக பயன் படுகின்றன.

இந்த தனிமங்கள் மெண்டலீபின் தனிம வரிசை அட்டவணை யில் 4, 5, 6 வரிசைகளில் முதல் பாதியில் உள்ளன. இவைகள் வேறுபட்ட தொகுதிகளில் இருப்பதால் வேதிப் பண்புகளில் முழுவதும் மாறுபட்டுள்ளன.

டைட்டேனியம் (Ti) தனிம வரிசை அட்டவணையில் IV தொகுதியில் உள்ளது. இதன் மிக முக்கியமான ஆக்சைடுகள் Ti_2O_3, TiO_2. TiO_2 கார ஆக்சைடு, அமிலங்களுடன் Ti_2Cl_3 $Ti_2(SO_4)_3$ போன்ற உப்புகளைக் கொடுக்கிறது. இந்த உப்புகள் ஊதா நிறமாயுள்ளன. இவைகள் திறன் மிக்க ஒடுக்கிகள். TiO_2 ஈரியல் புள்ளது. இது Ti^{++++} எதிர் அயனி உள்ள $Ti(SO_4)_2$, $TiCl_4$ போன்ற ஒருசிலவற்றிலும் TiO_3^{--} நேர் அயனிகளைக் கொண்ட Na_2TiO_3, K_2TiO_3 முதலியவற்றை மற்றவற்றிலும் கொடுக்

---

* வழக்கமான பத்து தனிமங்களில் டைட்டேனியம் ஒரு தனிமம். பூமியின் மேலோட்டில் கார்பன், குளோரின், பாஸ்பரஸ் அல்லது சல்பரை விட டைட்டேனியம் மலினமாக உள்ளது. காப்பர் முதலியவற்றைவிட வனேடியம் மலினமாயுள்ளது.

கின்றன. இந்த உப்புகளுக்கு இணையான அமிலம் H_2TiO_3 மெட்டாடைட்டேனிக் அமிலம் எனப்படும்.

வனேடியம் (V) தனிம வரிசை அட்டவணையில் V தொகுதியில் உள்ளது. இதன் முக்கியமான ஆக்சைடுகள் VO, V_2O_3, VO_2, V_2O_5 ஆகும். முதலிரண்டும் காரங்கள். இவைகள் V^{++} (ஊதா) V^{+++} (பச்சை) எதிர் அயனிகளைக் கொண்ட VCl_2, $V_2(SO_4)_3$ போன்ற உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன. நான்கிணைதி ன் வனேடியத்தின் ஆக்சைடு VO_2 ஈரியல்புடையது. நான்கிணைதிறன் டைவனேடைல் அயனிகளைக் கொண்ட $V_2O_2^{++++}$ (நீலம்) $V_2O_4Cl_4$ போன் கார உப்புகளை இது கொடுக்கிறது. இது காரங்களுடனும் வினை புரிந்து $V_2O_4O_9$ போன்ற வனேடைட்டுகள் எனப்படும் உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன.

V_2O_5 ஆக்சைடு ஒரு அமில நீரிலி. இது வரிசையாக பல அமிலங்களை கொடுக்கிறது. அவைகள் பின்வருவன. HVO_3 மெட்டாவனேடிக் அமிலம், H_3VO_4 ஆர்த்தோவனேடிக் அமிலம், $H_4V_2O_7$ பைரோவனேடிக் அமிலம். இந்த வாய்பாடுகள் இந்த அமிலங்கள் இயைபில் பாஸ்பாரிக் அமிலங்களுடன் ஒத்துள்ளன என்பதைக் காட்டுகின்றன.

மெட்டாவனேடிக் அமிலத்தின் உப்புகள் (மெட்டாவனேடேட்டுகள்) வனேடியத்தின் மிக முக்கியச் சேர்மங்கள். பாலிவனேடிக் அமிலங்களும் உள்ளன. இவைகள் அமிலத்துடன் மெட்டாவனேடேட்டுகள் வினைப்படுவதால் தோன்றுகின்றன, சான்றாக,

$$6NaVO_3+6HCl=6NaCl+H_4V_6O_{17}+H_2O$$

மாலிப்டினம் (Mo) தனிம வரிசை அட்டவணை VI தொகுதியில் உள்ளது. இதன் முக்கியமான ஆக்சைடுகளின் வாய்பாடுகள் Mo_2O_3, MoO_2, Mo_2O_5, MoO_3 ஆகும். மாலிப்டினத்தின் உயர்ந்த ஆக்சைடு, MoO_3 மாலிப்டிக் அமிலத்தின் H_2MoO_4 நீரிலி. இதன் உப்புகள் மாலிப்டேட்டுகள் எனப்படும். இவைகள் இத்தனிமத்தின் மிகவும் வழக்கிலுள்ள முக்கியமான சேர்மங்கள். உதாரணம் $(NH_4)_2MoO_4$

டங்ஸ்டன் (W) தனிம வரிசை அட்டவணையில் தொகுதி VI-இல் உள்ளது. இதன் ஆக்சைடுகள் WO_2, W_2O_5, WO_3 ஆகும். இவற்றில் WO_3 மிக முக்கியமானது. இது டங்ஸ்டிக் அமிலத்தை H_2WO_4 கொடுக்கிறது. டங்ஸ்டேட்டுகள் எனப்படும் இதன்

உப்புகள் டங்ஸ்டனுடைய மிகவும் வழக்கிலுள்ள சேர்மங்கள். இயல்பான டங்ஸ்டேட்டுகள், மாலிப்டேட்டுகளுடன் ஆறிணை திறன் W-ம், Mb-ம் பல பாலி டங்ஸ்டேட்டுகளையும் பாலி மாலிப்டேட்டுகளையும் கொடுக்கின்றன என்பதை கவனிக்க வேண்டும்.

இந்த தனிமங்களின் உயர்ந்தபட்ச இணை திறன் நிலைகளை ஒத்த அயனிகள்: நான்கிணை திறன் டைட்டேனியம் (Ti^{++++}), ஐந்திணை திறன் வனேடியம் (VO_3^-), ஆரிணை திறன் மாலிப்டினம் (MoO_4^{--}), ஆறிணை திறன் டங்ஸ்டன் (WO_4^{--}). இவைகள் ஒரு தனித்தொகுதியில் அடங்குவதில்லை. இவைகளை வேறுபட்ட பகுப்பாய்வு தொகுதிகளில் வைக்க வேண்டும். இந்த அயனிகள் $(NH_4)_2S$-டன் வினைப்படுவதைக்கொண்டு இவைகள் எந்த பகுப்பாய்வு தொகுதிகளில் இருக்க வேண்டும் என்று நிர்ணயிக்கலாம்.

Ti^{++++} அயனிகளை $(NH_4)_2S$, $Ti(OH)_4$-ஆக வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. சான்றாக:*

$$(2NH_4)_2S+4H_2S \rightleftarrows 2H_2S+4NH_4OH.$$

$$Ti(SO_4)_2+2NH_4OH=Ti(OH)_4+2(NH_4)_2SO_4$$

$$Ti(SO_4)_2+2(NH_4)_2S+4H_2O=\downarrow Ti(OH)_4+2(NH_4)_2SO_4+2H_2S\uparrow$$

$(NH_4)_2S$-டன் வீழ்படிவுகளை கொடுப்பது தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் மிகவும் தனிச் சிறப்பான பண்பாயுள்ளதால் Ti^{++++} அயனி அந்த தொகுதியில் அடங்கும்.

Ti^{++++}-க்கு மாறாக VO_3^-, MoO_4^{--}, WO_4^{--} அயனிகள் $(NH_4)_2S$-ஆல் வீழ்படிவடைவதில்லை. ஆனால் தயோ உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன. சான்றாக அம்மோனியம் மாலிப்டேட் கரைசலை $(NH_4)_2S$-டன் சேர்த்தால் தயோ மாலிப்டேட் தோன்றுவதால் பழுப்பு நிறம் அடைகிறது.

$$(NH_4)_2M_0O_4+4(NH_4)_2S+4H_2O=(NH_4)_2M_0S_4+8NH_4OH$$

* NH4S அலுமினியம் குரோமியம் உப்புகளுடன் வினைப்படுவதோடு ஒப்பிடு.

டங்ஸ்டேட்டுகளும் வனேடேட்டுகளும்* $(NH_4)_2S$-டன் இதே முறையில் வினைப்படுகின்றன.

$$Na_2WO_4 + 4(NH_4)_2S + 4H_2O = (NH_4)_2M_0S_4 + 8NH_4OH$$

$$NaVO_3 + 3(NH_4)_2S + 3H_2O = NaVS_3 + 6NH_4OH$$

இவ்வினையில் தோன்றும் தயோ உப்புகள் ஆர்செனிக், ஆண்டிமனி, டின் ஆகியவற்றின் தயோ உப்புகளுடன் பண்புகளில் ஒத்துள்ளன. இவ்விதம் அவைகளெல்லாம் நீரில் நன்கு கரைகின்றன. அமிலங்களால் சிதைகின்றன. $(NH_4)_2M_0S_4$ அமிலங்களுடன் வினைப்படுவதை சமன்பாடுகளால் குறிப்பிடலாம்.

$$(NH_4)_2M_0S_4 + 2HCl = H_2M_0S_4 + 2NH_4Cl$$

$$H_2M_0S_4 = \downarrow M_0S_3 + H_2S \uparrow$$

ஆறிணை திறன் மாலிப்டினத்தில் சல்பைடு பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக M_0S_3 தோன்றுகிறது. இந்த வீழ்படிவை மிகையான $(NH_4)_2S$ அல்லது Na_2S-டன் வினைப்படுத்தினால் மீண்டும் கரைந்து தயோ உப்பை கொடுக்கிறது. சான்றாக:

$$M_0S_3 + Na_2S = Na_2M_0S_4$$

WO_4^{--}, VO_3^{-} அயனிகள் மிகவும் ஒத்த முறையில் செயல்படுகின்றன. சான்றாக அம்மோனியம் (அல்லது சோடியம்) சல்பைடு Na_2WO_4, $NaVO_3$-டன் வினைப்படுவதால் தோன்றும் தயோ உப்புகள் நீரில் கரையக்கூடியவை, அமிலங்களுடன் கொதிக்க வைக்கும்போது சல்பைடுகள் WS_3 (இலேசான பழுப்பு நிறம்), V_2S_5 (பழுப்பு நிறம்) உண்டாகின்றன.

M_0S_3 போல் இந்த சல்பைடுகள் $(NH_4)_2S$ அல்லது Na_2S-இல் மீண்டும் கரைந்து தயோ உப்புகளை கொடுக்கின்றன. அதாவது ஆர்செனிக் ஆண்டிமனி, டின் ஆகியவற்றின் சல்பைடுகளைப்போல் V_2S_5, WS_3, M_0S_3 ஆகியவை அமிலத்தன்மை பெற்றுள்ளன. இந்த தனிமங்கள் தனிம வரிசை அட்டவணையில் தொகுதிகளி

* As, Sb, Sn போலவே M_0, W, V தனிமங்கள் தயோ உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன. (அதாவது ஆக்சி உப்புகளிலுள்ள ஆக்சிஜனை சல்பரால் ஓரளவு பதிலீடு செய்வதால் தோன்றும் வினைபொருள்கள்). இவைகள் தோன்றுவதால் கரைசல்களின் நிறம் சீராக மாறுகிறது.

லுள்ள இடங்களை இது சார்ந்துள்ளது. (உலோகப் போலி தொகுதிகள்: தொகுதி V-இல் வனேடியம், தொகுதி VI-இல் மாலிப்டினம், டங்ஸ்டன்).

இந்த பண்புகளின். அடிப்படையில் VO_3^-, $M_0O_4^{--}$, WO_4^{--} அயனிகளை பகுப்பாய்வு தொகுதி V-இல் வைக்க வேண்டும். இருப்பினும் இது H_2S-டன் வினைப்படும் முறையால் இத் தொகுதியின் மற்ற அயனிகளிலிருந்து மாறுபட்டுள்ளது.

As, Sb, Sn அயனிகள் அமிலக் கரைசல்களில் ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடைகின்றன. இந்த அத்தியாயத்தில் ஆராயப்படும் அயனிகளில் $M_0O_4^{--}$ மட்டுந்தான் H_3S-ஆல் வீழ்படிவடைகிறது:

$$(NH_4)_2M_0O_4+2HCl+3H_2S= \downarrow M_0S_3+NH_4Cl+{}_4H_2O$$

M_0S_3-இன் கூழ்மக் கரைசல் உண்டாவதால் மிகுந்த அழுத்தத்தில்தான் வீழ்படிவடைதல் முழுமையாயிருக்கும். VO_3^-, WO_4^{--} அயனிகள் ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடைவதில்லை.

ஐந்திணை திறன் வனேடியமும் ஆறிணை திறன் டங்ஸ்டன் அயனிகளும் H_2S-டன் இவ்விதம் செயல்படுவதால் முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வு தொகுதிகளில் டைட்டேனியம் மாலிப்டினம் மட்டும் உள்ளன; WO_4^{--} அயனி HCl-டன் வினைப்பட்டு சில்வர் உப தொகுதியுடன் டங்ஸ்டிக் அமிலமாக H_2WO_4 வீழ்படிவடைகிறது. இவ்விதம் இது பெரும்பாலான மற்ற அயனிகளிலிருந்து பிரிக்கப்படுகிறது WO_4^{--}-க்கு மாறாக VO_3^- அயனி HCl-ஆல் அல்லது H_2S-ஆல் வீழ்படிவடைவதில்லை. H_2S இதை டைவனேடைல் அயனியாக $V_2O_2^{++++}$ ஒடுக்குகிறது:

$$2VO_3^-+H_2S+6H_2S=V_2O_2^{++++}+\downarrow S+4H_2O$$

இதன் விளைவாக கிடைக்கும் கரைசலுக்கு அம்மோனியா சேர்த்து $(NH_4)_2S$-டன் வினைப்படுத்தினால் தொகுதி III எதிர் அயனிகளுடன் டைவனேடைல் அயனி சல்பைடாக VOS வீழ்படிவடைகிறது.

இந்த அத்தியாயத்தில் பகுப்பாய்வு தொகுதி III எதிர் அயனிகள் Cu^{++} அயனிகளுடன் டைட்டேனியம், வனேடியம், மாலிப்டினம், டங்ஸ்டன் ஆகியவற்றின் அயனிகள் ஒன்றாக இருக்கும்

போது பயன்படும் மிகவும் செய்முறை முக்கியத்துவம் வாய்ந்ததை (எளிதானது) மட்டுந்தான் ஆராய்கிறோம்.

இந்த தனிமங்களெல்லாம் பல ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளில் உள்ளன. இவைகளின் பகுப்பாய்வு வினைகளில் ஆக்ஸிஜனேற்ற ஒடுக்க வினைகள் மிகுந்த முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளன, ஏனென்றால் இவ்வினைகளின்போது நிறமாற்றம் ஏற்படுகிறது.

ஆனால் இவ்வினைகள் பெரும்பாலும் மெதுவாக நடைபெறுகின்றன என்பதை நினைவில் கொள்ள வேண்டும். எனவே வினை உடனே நிகழாவிட்டால் வினையின் கலவையை சிறிது நேரம் வைத்திருக்க வேண்டும்.

Ti^{++++}, VO_3^-, $M_0O_4^{--}$, WO_4^{--} அயனிகள் நிறமற்றவை.

82. Ti^{++++} அயனியின் வினைகள்

1. அம்மோனியம் சல்பைடு Ti^{++++} அயனியுடன் $Ti(OH)_4$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது:

$$Ti(SO_4)_2+2(NH_4)_2S+4H_2O = \downarrow Ti(OH)_4 + 2(NH_4)_2SO_4+2H_2S\uparrow$$

இந்த வீழ்படிவு அமிலங்களில் கரைகிறது. இதை நீண்ட நேரம் கொதிக்க வைத்தால் இது மெட்டாடைட்டேனிக் அமிலமாக H_2TiO_4 மாறுகிறது. இது நீர்த்த அமிலங்களில் எளிதில் கரையாது:

$$Ti(OH)_4 = H_2TiO_3+H_2O$$

2. கடுங்காரங்களும் அம்மோனியா கரைசலும் $Ti(OH)_4$-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்யும். காரங்களால் வீழ்படிவடையாத VO_3^-, MoO_4^{--} அயனிகளிலிருந்து Ti^{++++} அயனிகளைப் பிரிக்க இவ்வினை பயன்படுகிறது.

3. நீராற் பகுப்பு: $Ti(OH)_4$ ஈரியல்புடையது. இதன் காரப் பண்புகள் வீரியமற்றுள்ளன. அமிலங்களால் உண்டாக்கப்பட்ட நான்கிணைதிறன் டைட்டேனிய உப்புகள் கணிசமான அளவு நீராற்பகுப்படைந்து அமிலத் தன்மையை காட்டுகின்றன. வீரியமற்ற அமிலங்களின் உப்புகள் நீர்க் கரைசல்களில் இருப்பதில்லை

(Al, Cr-டன் ஒப்பிடு). எனவே வீரியமற்ற அமிலத்தின் உப்பை Ti^{++++} எதிர் அயனிகளுள்ள கரைசலுக்கு சேர்த்தால் $Ti(OH)_4$ வீழ்படிவடைகிறது (அல்லது கரைசலை கொதிக்க வைத்தால் H_2TiO_3). CH_3COONa-ஐ பயன்படுத்தும்போது :

$$4CH_3COONa+4H_2O \rightleftarrows 4CH_3COOH+4NaOH$$

$$Ti(SO_4)_2+4NaOH = \downarrow Ti(OH)_4+2Na_2SO_4$$

முன்பு கூறியதுபோல் $(NH_4)_2S$-ம் இதே மாதிரி வினைப்படுகிறது.

4. Ti^{++++}-ஐ Ti^{+++}-ஆக ஒடுக்குதல் : டைட்டேனியம் (IV) உப்பை அடர் HCl-ஆல் அமிலப்படுத்தி, சிங்க் உலோகத் துண்டு ஒன்றை சேர்த்து வைத்திரு. பின்வரும் வினை நடைபெறுகிறது:

$$2Ti^{++++}+Zn=2Ti^{+++}+Zn^{++}$$

இவ்வினையின்போது Ti^{+++} அயனியின் தனிச் சிறப்பான இலேசான ஊதா நிறம் தோன்றுகிறது. கரைசலை Zn-டன் நெடுநேரம் வினைப்படுத்தினாலும் Ti^{++++} அயனிச் செறிவு போதுமான அளவு அதிகமாயிருந்தாலுந்தான் இந்நிறத்தை கண்டறியலாம்.

5. ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு அமிலக் கரைசலில் பெர்டைட்டேனிக் அமிலம் தோன்றுவதால் ஆரஞ்சு மஞ்சள் நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. இதன் வாய்பாடு* $H_2[TiO_2(SO_4)_2]$ இருக்கலாம். இவ்வினையை சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$Ti(SO_4)_2+H_2O_2=H_2[TiO_2(SO_4)_2]$$

இது Ti^{++++} அயனிக்கான மிகவும் தனிச் சிறப்புடைய சோதனை.

6. பொட்டுச் சோதனை : ஒரு வடிதாள் அல்லது பொட்டுத் தட்டில் ஒரு சொட்டு அறிய வேண்டிய கரைசலையும் ஒரு சொட்டு குரோமோடுரோப்பிக் அமிலக் கரைசலை

---

* வினையின் விளைபொருளுக்கும் வாய்பாடு $[TiO(H_2O_2)]SO_4$ தரப்பட்டுள்ளது.

யும்* சேர். தனிச் சிறப்பான பழுப்புச் சிவப்பு நிறம் தோன்று கிறது. இவ்வினைப் பொருளுடன் Fe^{+++} அயனி பச்சை நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. எனவே Fe^{+++}-ஐ $SnCl_2$-ஆல் Fe^{++}-ஆக ஒடுக்க வேண்டும். இச்சோதனையை பின்வருமாறு செய். ஒரு வடிதாளின்மீது ஒரு சொட்டு $SnCl_2$-ம் தொடர்ந்து ஒரு சொட்டு Ti^{++++}-க்கு சோதனை செய்ய வேண்டிய கரைசலையும் எடுத்துக் கொள். மற்றொரு சொட்டு $SnCl_2$-ஐ மேலே வைத்து பிறகு குரோமோடுரோப்பிக் அமிலக் கரைசலால் நனை. Ti^{++++} இருந்தால் பழுப்புப் பொட்டு அல்லது வளையம் தோன்றுகிறது. இவ்வினை $2\mu g$ Ti^{++++}-ஐ கண்டறிகிறது.

I. P. அலிமரின் (I. P. Alimarin) கூற்றுப்படி இச்சோதனையின் நுட்பத் தன்மை இவ்வினையை நடுநிலைக் கரைசலில் நிகழ்த்தும் போது பெரிதும் அதிகரிக்கிறது. சான்றாக அசிட்டேட் தாங்கல் கலவையை ($CH_3COOH + CH_3COONa$) பயன்படுத்தலாம்.

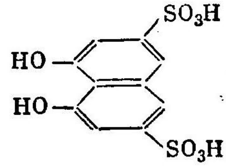
83. VO_3^- அயனியின் வினைகள்

1. அமிலங்கள் வனடேட்டுகளுடன் பாலிவனேடிக் அமிலங்களைக் கொடுப்பதால் ஆரஞ்சு மஞ்சள் நிறம் தோன்றுகிறது. சான்றாக,

$$6NaVO_3 + 6HCl = 6NaCl + H_4V_6O_{17} + H_2O$$

2. அம்மோனியம் சல்பைடு, $(NH_4)_2S$-ஐ மெட்டாவனேடேட்டு கரைசலுடன் கவனமாக சேர்த்தால் பெண்ட் சல்பைடு பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது. இது மிகையான $(NH_4)_2S$-இல் கரைந்து தயோ உப்பை கொடுக்கிறது.

* குரோமோடுரோப்பிக் அமிலத்தின் வாய்பாடு (1, 8-டைஹைட்ராக்சிநாப்தலின்-3, 6-டை-சல்போனிக் அமிலம்). டைட்டேனியத்துடன்



தோன்றும் சேர்மத்தின் இயைபு தெரியாது. குரோமோடுரோப்பிக் அமிலக் கரைசல்கள் நிலைத்தன்மை அற்றவை; எனவே இவைகளை மிகவும் சிறிய அளவில் தயாரிக்க வேண்டும்.

$$2NaVO_3 + 5(NH_4)_2S + 6H_2O = V_2S_5 + 10NH_4OH + 5NaOH$$
$$V_2S_5 + (NH_4)_2S = 2NH_4VS_3$$

3. ஹைட்ரஜன் சல்பைடு அமிலக்கரைசலில் VO_3^- அயனியை வீழ்படிவடையச் செய்வதில்லை. ஆனால் டைவனேடைல் அயனியாக ஒடுக்குகிறது. இது நீல நிறமாக உள்ளது.

$$2NaVO_3 + H_2S + 6HCl = V_2O_2Cl_4 + \downarrow S + 2NaCl + 4H_2O$$

இவ்வினை குளிர்ந்த நிலையில் மெதுவாகவும் சூடுபடுத்தும் போது வேகமாகவும் நடைபெறுகிறது.

SO_2, Fe^{++} அயனிகள் போன்ற இதேபோல் வினை புரிகின்றன.

4. VO_3^--ஐ V^{+++}-ஆக ஒடுக்குதல்: அமிலப்படுத்தப்பட்ட வனேடேட் கரைசலை KI-டன் வினைப்படுத்தி இவ்வினையை நிகழ்த்தலாம். சான்றாக:

$$2NaVO_3 + 4KI + 6H_2SO_4 = V_2(SO_4)_3 + 2I_2 + Na_2SO_4 + 2K_2SO_4 + 6H_2O$$

V^{+++} அயனி பச்சையாயுள்ளது. இருப்பினும் வினையில் தோன்றிய I_2-ஐ நீக்க கரைசலை கொதிக்க வைத்த பின்னரே இப் பச்சை நிறம் புலப்படுகிறது.

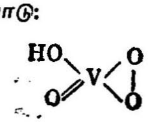
5. VO_3^--ஐ V^{++}-ஆக ஒடுக்குதல்: வனேடேட்டின் அமிலப்படுத்திய கரைசலுடன் சிங்க் உலோகத்தைச் சேர்த்து இவ்வினையை நிகழ்த்தலாம். V^{++} அயனியின் தனிச் சிறப்பான ஊதா நிறம் தோன்றுகிறது. நிகழும் வினை,

$$2NaVO_3 + 3Zn + 12HCl = 2VCl_2 + 3ZnCl_2 + 2NaCl + 6H_2O$$

6. பெர்வனேடிக் அமிலம், HVO_4 தோன்றுதல்: அமிலப்படுத்திய வனேடேட் கரைசலுக்கு ஒரு சொட்டு H_2O_2-ஐ சேர். பெர்வனேடிக் அமிலம்* தோன்றுவதால் செர்ரி பழ சிவப்பு அல்லது இளஞ்சிவப்பு-பழுப்பு நிறக் கரைசல் தோன்றுகிறது:

---

* இதன் அமைப்பு வாய்பாடு:



$$NaVO_3+H_2O_2+HCl=HVO_4+NaCl+H_2O$$

மிகையான H_2O_2 நிறத்தை மங்கச் செய்வதால் சோதனையின் நுட்பத் தன்மை குறைகிறது.

7. பொட்டுச் சோதனை : ஐந்திணை திறன் வனேடிய சேர்மங்கள் நைட்ரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் அனிலீனால் நான்கிணை திறன் வனேடியம் சேர்மங்களாக ஒடுக்கமடைகின்றன. அதே சமயத்தில் அனிலீன் ஏற்றமடைந்து அனிலீன் கறுப்பு (aniline black) தோன்றுகிறது. N. A. தனுனுவால் தோற்றுவிக்கப்பட்ட இவ்வினை பின்வருமாறு செய்யப்படுகிறது. ஒரு வடிதாள் துண்டின் மீது அடர் HCl-இல் கரைக்கப்பட்ட அனிலீன் ஹைட்ரோகுளோரைடு $C_6H_5NH_2\,HCl$ கரைசல் ஒரு சொட்டை வைத்து தொடர்ந்து அறிய வேண்டிய கரைசலை முன்னரே அடர் $1+NO_3$-ஆல் அமிலப்படுத்திய ஒரு சொட்டு கரைசலை சேர். VO_3^- இருந்தால் கறுப்பு அல்லது நீலப்பச்சை (வனேடியம் செறிவைப் பொருத்து) நிறப் பொட்டு அல்லது வளையம் தோன்றுகிறது. அறியத்தக்க குறைந்தபட்ச அளவு $3\mu g$V.

8. லிக்னின் (Lignin) : ஒரு சொட்டு மெட்டாவனேடேட் கரைசலையும் ஒரு சொட்டு பாஸ்பாரிக் அமிலத்தையும் செய்தித் தாள் துண்டு ஒன்றின்மீது வைத்தால் (செய்தித்தாள் லிக்னினை கொண்டுள்ளது) ஐந்திணை திறன் வனேடியம் தாழ்ந்த ஆக்சைடுகளாக ஒடுக்கமடைவதால் கறும்பச்சை நிறம் உடனே தோன்றுகிறது. பாஸ்பாரிக் அமிலத்திற்குப் பதில் நைட்ரிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தலாம். ஆனால் வினைத்திறன் குறைகிறது. லிக்னினை கொண்டிராத வடிதாளை செய்தித் தாளுக்குப்பதில் பயன்படுத்தினால் கறும் பச்சை நிறம் தோன்றுவதில்லை.

84. MoO_4^{--} அயனியின் வினைகள்

1. அமிலங்கள் : மாலிப்டேட் கரைசல்களுடன் மாலிப்டிக் அமிலத்தை வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன. இது மிகையான அமிலத்தில் கரைகிறது (டங்ஸ்டனிலிருந்து வேறுபட்டுள்ளது). $(NH_4)_2MoO_4$-ஐ ஒரு சில சொட்டுகள் அடர் H_2SO_4-டன் ஆவியாக்கினால் மாலிப்டினம் நீலம் (molybdenum blue) எனப்படும் பொருள் ஆழ்ந்த நீல நிற கசடாக கிடைக்கிறது. இது மாலிப்டினத்தின் இடைநிலை ஆக்சைடாக $MoO_3\cdot MoO_5\cdot xH_2O$ அதாவது $Mo_3O_8\cdot xH_2O$ வாய்பாடுடைய சேர்மமாக இருக்கலாம்.

2. ஹைட்ரஜன் சல்பைடு, H_2S: அமிலப்படுத்திய மாலிப்டேட் கரைசலுடன் மாலிப்டினம் நீலத்தின் கூழ்மக் கரைசலைக் கொடுப்பதால் நீல நிறம் தோன்றுகிறது. பிறகு பழுப்பு நிற சல்பைடு வீழ்படிவடைகிறது:

$$(NH_4)_2MoO_4+3H_2S+2HCl=\downarrow MoS_3+2NH_4Cl+4H_2O$$

அதிக அழுத்தத்தில் H_2S வினைப்படும்போதுதான் வீழ்படிவடைதல் முழுமையடைகிறது. MoS_3 வீழ்படிவு $(NH_4)_2S$-இல் கரைந்து தயோ உப்பை $(NH_4)_2MoS_4$ கொடுக்கிறது. $(NH_4)_2S$-ஐ $(NH_4)_2MoO_4$-டன் வினைப்படுத்தி இவ்வுப்பை பெறலாம். தயோ உப்புக் கரைசலை அமிலப்படுத்தினால் அது சிதைவடைந்து MoS_3-ம் H_2S-ம் கொடுக்கிறது. (பகுதி 81 பார் சமன்பாடுகளுக்கு)

3. அம்மோனியம் தயோசயனேட், NH_4CNS, ஸ்டேன்னஸ் குளோரைடு $SnCl_2$ முன்னிலையில். மாலிப்டேட் கரைசலுக்கு அமிலப்படுத்திய $SnCl_2$ கரைசலை சேர்க்கும்போது Mo^{VI}, Mo^{V}-ஆக ஒடுக்கமடைகிறது. தொடர்ந்து NH_4CNS-ஐ (அல்லது $KCNS$) சேர்த்தால் பிந்தியது தனிச் சிறப்பான ஆழ்ந்த சிவப்பு நிறமுள்ள $MoO(CNS)_5$ அணைவை கொடுக்கிறது.*

இவ்வினைக்கான அயனிச் சமன்பாடு.

$$2MoO_4^{--}+Sn^{++}+12H^{+}+10CNS^{-}=2[MoO(CNS)_5]^{--}+Sn^{++++}+6H_2O$$

Fe^{++} அயனி இதை ஒத்த நிறத்தை கொடுக்கிறது. இருப்பினும் பாஸ்பாரிக் அமிலத்தை சேர்த்து இதை நீக்கிவிடலாம். இது Fe^{+++} அயனியை $Fe(PO_4)_2$ அணைவாக பிணைக்கிறது. மாலிப்டினம் இருந்தால் இந்த நிறம் H_3PO_4-ஆல் அழிவதில்லை.

இவ்வினையை சோதனைக் குழாயில் அல்லது தாளின்மீது பொட்டுச் சோதனையாக நிகழ்த்தலாம். அமிலப்படுத்திய $SnCl_2$ கரைசல் ஒரு சொட்டை வடிதாள் துண்டின்மீது வைத்து ஈரமான பொட்டை மாலிப்டினத்துக்கு சோதிக்க வேண்டிய கரைசலுடன்

---

*இவ்வினையில் ஐந்திணைதிறன் மாலிப்டினத்தின் அணைவு தோன்றுகிறது என்று N. A. தருனேவும், A. K பாப்கோவும் காட்டியுள்ளார்கள். முன்பெல்லாம் இச்சேர்மம் $[Mo(CNS)_6]^{---}$ வாய்பாடுடைய மூவிணைதிறன் மாலிப்டினத்தின் பெறுதி என்று கருதப்படுகிறது.

வினைப்படுத்தி தொடர்ந்து ஒரு சொட்டு NH_4CNS கரைசலைச் சேர். $(NH_4)_2[MoO(CNS)_5]$ தோன்றுவதால் சிவப்பு பொட்டு தாளில் தோன்றுகிறது. இந்நிறம் அடர் HCl-ஆல் அழிகிறது. இத்தருவாயில் Fe^{+++} அயனிகள் குறுக்கிடுவதில்லை. ஏனென்றால் $SnCl_2$-ஆல் Fe^{++} அயனிகளாக ஒடுக்கமடைகின்றன. Fe^{++} அயனிகள் NH_4CNS-டன் வினைப்படுவதில்லை. இச்சோதனை $0{\cdot}1\mu g$ Mo-ஐ கண்டறியும்.

4. Na_2HPO_4-ன் வினை : 2-3 மி லி. $(NH_4)_2MoO_4$ கரைசலை நைட்ரிக் அமிலத்தால் அமிலப்படுத்தி, 50°-க்கு சூடு செய்து 0·5—1 மி லி. Na_2HPO_4 கரைசலை சேர். பாஸ்போமாலிப்டிக் அமில அணைவின் $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ அம்மோனியம் உப்பு மஞ்சள் நிற படிக வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது :

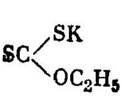
$$12(NH_4)_2MoO_4 + Na_2HPO_4 + 23HNO_3 = \downarrow (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 2NaNO_3 + 21NH_4NO_3 + 10H_2O$$

இதையொத்த வீழ்படிவு AsO_4^{---} அயனியுடன் $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$ தோன்றுகிறது என்பது நினைவிருக்கலாம். ஆனால் கரைசலை கிட்டத்தட்ட கொதிக்கும்வரை சூடுசெய்ய வேண்டும்.

5. பொட்டாசியம் சான்தேட்*, (Potassium Xanthate). இது மாலிப்டினத்திற்கான மிகவும் நுட்பம் வாய்ந்த தனித் தன்மையுள்ள வினைப்பொருள். இது மாலிப்டேட்டுகளுடன் ஆழ்ந்த சிவப்புநிறத்தை கொடுக்கிறது. மாலிப்டினம் அதிக அளவில் இருந்தால் சறுநிற எண்ணெய் போன்ற சொட்டுகளாக பிரிகிறது.**

மாலிப்டினத்தை கொண்டுள்ள நடுநிலை அல்லது இலேசான அமிலக் கரைசலின் ஒரு சொட்டை பொட்டுச் சோதனை தட்டில்

* இதன் வாய்பாடு :



** A. K. பாப்கோ கருத்துப்படி Mo^{VI} சான்தேட்டால் Mo^{V}-ஆக ஒடுக்கமடைகிறது. இது நிறமுள்ள சான்தேட் அணைவைக் கொடுக்கிறது. சான்தேட்டின் ஒரு பகுதி டைசல்பைடாக ஏற்றமடைகிறது, இவ்வினையை சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$2MoO_4^{--} + 6C_2H_5OCS_2^{-} + 10H^{+} = [Mo_2O_3(C_2H_5OCS_2)_4] + (C_2H_5OCS_2)_2 + 5H_2O$$

வைத்து ஒரு சிறு பொட்டாசியம் சான்தேட் படிகத்தையும் 2 சொட்டுகள் 2N HCl-ம் சேர். இச்சோதனை 0·04μg Mo-ஐ கண்டறிகிறது.

டார்ட்டாரிக், சிட்ரிக், ஆக்சாலிக் அமிலங்களும் Cu^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Bi^{+++} எதிர் அயனிகளும் இச்சோதனையில் குறுக்கிடுகின்றன. Ti^{++++}, VO_3^{-} அயனிகள் குறுக்கிடுவதில்லை. WO_4^{--}-ஐ கரைசலிலிருந்து H_2WO_4-ஆக நீக்க வேண்டும்.

Cu^{++} அயனி சான்தேட்டுடன் மஞ்சள் நிற வீழ்படிவைக் கொடுப்பதால் MoO_4^{--}-லிருந்து வேறுபட்டுள்ளது (இதை சோதித்துப் பார்).

85. WO_4^{--} அயனியின் வினைகள்

1. அமிலங்கள் : HCl-போன்ற அடர் கனிம அமிலங்கள் டங்ஸ்டேட் கரைசல்களுடன் டங்ஸ்டிக் அமிலத்தை $H_2WO_4.H_2O$ வெண்ணிற வீழ்படிவாகக் கொடுக்கின்றன :

$$Na_2WO_4 + 2HCl + H_2O = \downarrow H_2WO_4 \cdot H_2O + 2NaCl$$

கொதிக்க வைக்கும்போது $H_2WO_4 \cdot H_2O$ மஞ்சள் நிறமுள்ள நீரற்ற அமிலமாக H_2WO_4-ஆக மாறுகிறது. டங்ஸ்டிக் அமிலம் அடர் அமிலங்களில் கரைவதில்லை (H_2MoO_4-லிருந்து மாறுபட்டுள்ளது). இவ்வினையைக் கொண்டு WO_4^{--}-ஐ மற்ற அயனிகளிலிருந்து பிரிக்கலாம்.

2. ஹைட்ரஜன் சல்பைடு: அமிலக் கரைசல்களில் WO_4^{--}-டன் வீழ்படிவு கொடுப்பதில்லை.

3. அம்மோனியம் சல்பைடு, $(NH_4)_2S$ டங்ஸ்டேட்டுகளுடன் வினைப்பட்டு நீரில் கரையும் தயோ உப்புகளை கொடுக்கிறது, சான்றாக,

$$NaWO_4 + 4(NH_4)_2S + 4H_2O = Na_2WS_4 + 8NH_4OH$$

தயோ உப்புகளை அமிலங்கள் சிதைத்து WS_3-ஐ இலேசான பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன.

4. WO_4-ஐ W_2O_5-ஆக ஒடுக்குதல் : (அ) ஒரு பீங்கான் கிண்ணத்தில் அல்லது மூசையில் டங்ஸ்டேட் கரைசலை HCl

அல்லது H_2SO_4-ஆல் அமிலப்படுத்தி ஒரு சிறிய சிங்க் உலோகத் துண்டை சேர்த்து சிறிது நேரம் வைத்திரு. முதலில் வீழ்படிவடையும் டங்ஸ்டிக் அமிலம் W_2O_5-ஆக ஒடுக்கமடைவதால் நீல நிறமாகிறது. வினையை பின்வரும் சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$NaWO_4+Zn+6HCl = \downarrow W_2O_5+SnCl_4+4NaCl+3H_2O$$

சிங்க் மிகையாகவும் அமிலச் செறிவு அதிகமாகவும் இருந்தால் ஒடுக்கம் மேலும் தொடர்கிறது. கரைசலின் நிறம் முதலில் பச்சையாகவும் பிறகு பழுப்பாகவும் மாறுகிறது.

(ஆ) Zn-க்கு பதில் $SnCl_2$ கரைசலை பயன்படுத்தினாலும் அதே சேர்மம் (W_2O_5) கிடைக்கிறது :

$$2NaWO_4+SnCl_2+6HCl = \downarrow W_2O_5+SnCl_4+4NaCl+3H_2O$$

இச்சோதனைகளை செய்வதில் 1-இல் விவரித்துள்ளபடி தயாரிக்கப்பட்ட டங்ஸ்டிக் அமிலத்தை Na_2WO_4 கரைசலுக்குப் பதில் பயன்படுத்தலாம்.

86. Ti^{++++}, VO_3^-, MoO_4^{--}, WO_4^{--} அயனிகளின் கலவைகளுடைய பகுப்பாய்வு

முன்பே கூறியதுபோல் டைட்டேனியம், டங்ஸ்டன், மாலிப்டினம், வனேடியம் ஆகியவற்றின் அயனிகளுக்கான பொது பகுப்பாய்வு திட்டத்தை நாம் ஆராயப்போவதில்லை. தொகுதி III எதிர் அயனிகளுடனும் (Zn^{++} நீங்கலாக) Cu^{++}-டனும் டைட்டேனியம், வனேடியம், மாலிப்டினம், டங்ஸ்டன் ஆகியவற்றின் அயனிகள் உள்ளபோது பயன்படும் பகுப்பாய்வின் மிகுந்த செய்முறை முக்கியத்துவம் வாய்ந்த கருத்துக்களை மட்டும் ஆராயலாம். இது சிறப்பு எஃகுகளிலும், ஃபெரஸ் உலோகக் கலவைகளிலும் நிகழ்கிறது.

கீழே விவரிக்கப்பட்டுள்ள பகுப்பாய்வு செய்முறை பின்வரும் கருத்துகளை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது : (அ) H_2WO_4 நீரிலும் மிகையான HCl-உம் கரைவதில்லை; (ஆ) அமிலக் கரைசலில் H_2S-ஆல் MoO_4^{--}, Cu^{++} அயனிகள் வீழ்படிவடைகின்றன; (இ) Ti^{++++} பெரும்பாலான தொகுதி III எதிர்அயனிகளுடன்

மிகையான எரிசோடாவால் சூடான நிலையில் வீழ்படிவடைகிறது, ஆனால் VO_3^-, AlO_2^- அயனிகள் கரைசலில் உள்ளன.*

தொகுதி III எதிர் அயனிகளுடன் (Zn^{++} நீங்கலாக) Ti^{++++}, VO_3^-, WO_4^{--}, Cu^{++} அயனிகளடங்கிய கலவையின் பகுப்பாய்வு

1. WO_4^{--}-ஐப் பிரித்தல் : கரைசலில் வீழ்படிவு இருந்தாலும் இல்லாவிட்டாலும்** அதன் கன அளவில் $\frac{1}{n}$ கன அளவு அடர் HCl-ஐ (ஒ. அ. 1.19) சேர்த்து சில நிமிடங்களுக்கு கொதிக்கவை. WO_4^{--} அயனி H_2WO_4 அமிலமாக வீழ்படிவடைகிறது. மற்ற எல்லா அயனிகளும் கரைசலில் உள்ளன (VO_3^- அயனி மஞ்சள் நிற $V_6O_{17}^{--}$ அயனியாக மாறுகிறது). வீழ்படிவை படிய வைத்து, வடிகட்டி HCl-ஐ கொண்டுள்ள சூடான நீரால் கழுவி, 2-இல் விவரித்துள்ளபடி ஆராய்க. கரைசலை 3-இன் படி ஆராய்க.

2. WO_4^{--}-ஐ கண்டறிதல் : ஒரு சோதனைக் குழாயில் வீழ்படிவை எடுத்துக்கொண்டு HCl-டன் வினைப்படுத்தி ஒரு துண்டு சிங்க் உலோகத்தை அல்லது சிறிது $SnCl_2$ கரைசலை சேர். தேவைப்பட்டால் சிறிது நேரம் வைத்திரு. டங்ஸ்டன் இருந்தால் W_2O_5 நீல நிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது.

3. Cu^{++}, MoO_4^{--} வீழ்படிவடைதல் : வடிநீருக்கு (அல்லது HCl சேர்க்கும்போது வீழ்படிவு உண்டாகாவிட்டால் மூலக்கரைசலுக்கு) சில மி. லி. $(NH_4)_2S_2O_8$ கரைசலை சேர்த்து 60°—70°-க்கு சூடு செய்து H_2S-ஐ செலுத்து. 5—10 நிமிடங்களுக்குப் பிறகு கரைசலை சம கன அளவு குளிர்ந்த நீரால் விளாவி மீண்டும் ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் பூரிதப்படுத்து. CuS, MoS_3 (ஓரளவு), சல்பர் வீழ்படிவடைகின்றன. மற்ற தனிமங்களின் அயனிகள் (சிறிது மாலிப்டினத்துடன்) கரைசலில் உள்ளன. வீழ்படிவை வடிகட்டு, சிறிது HCl-ஐ கொண்ட நீரால் கழுவு, 4-இல் விவரித்துள்ளபடி ஆராய்க. வடிநீரை 5-இன் படி ஆராய்க.

---

* குளிர்ந்த நிலையில் Cr^{+++}-ம் CrO_2^- அயனிகளாக கரைசலினுள் செல்கின்றன. சூடு செய்யும்போது குரோமைட்டுகள் நீராற்பகுப்படைந்து $Cr(OH)_3$ வீழ்படிவை கொடுக்கின்றன.

** வீழ்படிவு டங்ஸ்டிக் அமிலத்தையும் HCl-இல் கரையும் தொகுதி III ஹைட்ராக்சைடுகள், கார்பனேட்டுகள் அல்லது சல்பைடுகள், H_4TiO_4 முதலில் பல்வேறு சேர்மங்களை கொண்டுள்ளது.

சிறிது H_2S-ஐ ஏற்றம் செய்ய $(NH_4)_2S_2O_8$ சேர்க்கப்படுகிறது; வீழ்படிவடைந்த சல்பர் சூழ்மக் கரைசலிலுள்ள MoS_3-ஐ தன்னுடன் அடியில் படியவைக்கிறது. இருப்பினும் மாலிப்டினம் வீழ்படிவடைவது முழுமையடைவதில்லை, ஆனால் இது மேற்கொண்ட பகுப்பாய்வில் குறுக்கிடுவதில்லை.

4. Cu^{++}, MoO_4^{--}-ஐக் கண்டறிதல் : CuS, MoS_3 வீழ்படிவை பீங்கான் கிண்ணத்திற்கு மாற்றி குறைந்தபட்ச அளவு HNO_3-டன் சூடுசெய்து கரை. இதை புகை நீக்கும் அறையில் நிகழ்த்து. பிறகு ஒரு சில மி. லி. $2N\ H_2SO_4$-ஐ சேர்த்து SO_3 அடர் வெண் புகையாக தோன்றும்வரை சூடு செய். (HNO_3-ஐ நீக்க இது செய்யப்படுகிறது அடுத்து MoO_4^{--}-ஐ கண்டறிவதில் HNO_3 குறுக்கிடுகிறது). பீங்கான் கிண்ணத்திலுள்ளதை குளிர்வித்து பல மி. லி. நீருடன் கவனமாக விளாவு. $CuSO_4$, H_2MoO_4, H_2SO_4 ஆகியவற்றை கரைசல் கொண்டுள்ளது. கரைசலை தனித்தனியாக எடுத்துக்கொண்டு பின்வருவனவற்றிற்கு சோதனை செய். (அ) மிகையான அடர் NH_4OH-டன் வினைப்படுத்தி Cu^{++}-ஐயும்; (ஆ) சோதனைக் குழாயில் அல்லது வடிதாள்மீது $SnCl_2$, NH_4CNS-டன் வினைப்படுத்தி MoO_4^{--}-ஐயும் (பகுதி 84, 3 பார்) கண்டறியலாம்.

5. Ti^{++++}, தொகுதி III எதிர் அயனிகள் - ஆகியவற்றைக் கண்டறிதல் : CuS, MoS_3 ஆகியவற்றை பிரித்த பின்னர் வடிநீரை கொதிக்க வைத்து H_2S-ஐ நீக்கு (புகை நீக்கும் அறையில்). வீழ்படிவு ஏதாவது தோன்றினால் (MoS_3, S) வடிகட்டு. சிறிதளவு அடர் HNO_3-டன் கொதிக்க வைத்து Fe^{++}, $V_2O_2^{++}$ (ஐந்திணை திறன் வனேடியம் ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் ஒடுக்கமடைந்து தோன்றி கரைசலிலுள்ளவை) ஆகியவற்றை ஏற்றம் செய். மிகையான அமிலத்தை 25% $NaOH$-ஆல் லிட்மஸ் தாள் காரத் தன்மை காட்டும் வரை நடுநிலை செய். இன்னும் சில மி.லி. $NaOH$-ஐ சேர்த்து 10—15 நிமிடங்கள் கொதிக்க வை (சிதறுவதை கவனி).

$NaOH$-ஐ சேர்க்கும்போது Ti^{++++} அயனி முதலில் அமிலத்தில் கரையும் $Ti(OH)_4$-ஆக வீழ்படிவடைகிறது. இதை கொதிக்க வைத்தால் மெட்டாடைட்டேனிக் அமிலமாக H_2TiO_3-ஆக மாறுகிறது. இது அமிலங்களில் சிரமத்துடன் கரைகிறது. ஈரிணை திறன் மாங்கனீஸ், நிக்கல், கோபால்ட், மூவிணை திறன் இரும்பு, குரோமியம் ஆகியவற்றின் ஹைட்ராக்சைடுகளும் வீழ்படிவடைகின்றன. கரைசல் அலுமினியத்தை AlO_2^- ஆகவும், வனேடி

யத்தை VO_3^- ஆகவும் (சிறிது மாலிப்டினம் MoO_4^{--}-ஆகவும்) மிகையான $NaOH$-ஐயும் கொண்டுள்ளது. வடிநீரையும் வீழ்படிவையும் 9, 6-இல் விவரித்துள்ளபடி ஆராய்க.

6. தொகுதி III எதிர் அயனிகளிலிருந்து Ti^{++++}-ஐப் பிரித்தல்: வீழ்படிவை சூடான நீரால் நன்கு கழுவு. பின்னர் வடிதாளின் மீதே குளிர்ந்த 2N சல்பூரிக் அமிலத்துடன் வினைப் படுத்து. இதனால் தொகுதி III ஹைட்ராக்சைடுகளும், ஒரு சிறு பகுதி மெட்டாடைட்டேனிக் அமிலமும், H_2TiO_3 கரைகின்றன. மீந்தியதன் பெரும்பகுதி வடிதாளின் மீதே உள்ளது.

வீழ்படிவையும் வடிநீரையும் அடுத்து வினைப்படுத்துவது 7, 8-இல் விவரிக்கப்பட்டுள்ளது.

7. Ti^{++++}-ஐக் கண்டறிதல்: வடிதாள்மீது வீழ்படிவை 2N H_2SO_4 (5 கன அளவுகள்), H_2O_2 (1 கன அளவு) கலவையுடன் வினைப்படுத்து. ஆரஞ்சு—மஞ்சள் நிற பெர்டைட்டேனிக் அமிலம் (பகுதி 82, 5) தோன்றி வடிநீரினுள்* செல்கிறது. இது தோன்றினால் Ti^{++++} அயனிகள் உள்ளதென்று புலப்படுகிறது.

8. Fe^{+++}, Mn^{++}, Cr^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}-ஐக் கண்டறிதல்: 6-லிருந்து கிடைக்கும் வடிநீரை தனித்தனியாக எடுத்துக்கொண்டு பின்வரும் அயனிகளுக்கு சோதனை செய்:

(அ) Fe^{+++}-க்கு $K_4[Fe(CN)_6]$-ஆல் சோதனை;

(ஆ) $AgNO_3$ முன்னிலையில் $(NH_4)_2S_2O_8$-டன் வினை Mn^{++}-க்கு Cr^{+++}-க்கு பகுதி 54-இல் விவரித்துள்ளபடி;

(இ) Co^{++}-க்கு NH_4CNS-டன் வினை, Fe^{+++}-ஐப் பிணைக்க ஃபுளூரைடை சேர்க்க வேண்டும்.

---

* $Mn(OH)_2$ காற்றில் எளிதில் ஏற்றமடைவதால் கசடில் மாங்கனீஸ் முழுதும் $MnO(OH)_2$-ஆக உள்ளது. இது H_2SO_4-இல் கரையாது. இது H_2TiO_3-டன் கசடில் உள்ளது வடிநீரில் அல்ல இருப்பினும் இது H_2SO_4 H_2O_2-டன் வினைப்படும்போது கரைகிறது. ஏனென்றால் Mn^{IV}-ஐ H_2O_2 Mn^{II}-ஆக ஒடுக்கம் செய்கிறது. எனவே இந்த வினைப்பொருள்களால் வினைப்பட்ட பின்னர் கிடைக்கும் கரைசலை வைத்திருந்து 8-இல் விவரித்துள்ளபடி Mn^{++}-ஐ கண்டறியாவிட்டால் Mn^{++}-க்கு சோதித்துப் பார்க்க வேண்டும்.

தொகுதி III எதிர் அயனிகளுடன் (Zn^{++} நீங்கலாக) Ti^{++++}, VO_3^-, MoO_4^{--}, WO_4^{--}, Cu^{++} அயனிகளுடைய கலவைகளின் பகுப்பாய்வு

1. WO_4^{--}-ஐ பிரித்து வீழ்படிவை அடர் HCl-இல் கரை

வீழ்படிவு: $H_2WO_4.H_2O$ (வெண்மை) அல்லது H_2WO_4 மஞ்சள்

2. WO_4-க்கு சோதனை செய்

வடிநீர்: Ti^{++++}, $H_4V_6O_{17}$, MoO_4^{--}, Cu^{++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, CO^{++}, Ni^{++} (HCl)

3. Cu^{++}, MoO_4^{--}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்ய $(NH_4)_2S_2O_8$ முன்னிலையில் H_2S-ஐ செலுத்து.

வீழ்படிவு: CuS, MoS (S)

4. வீழ்படிவை HNO_3-இல் கரை. மிகையான HNO_3-ஐ நீக்க H_2SO_4-டன் ஆவியாக்கி நீருடன் விளாவு.

கரைசல்: Cu^{++}, MoO_4^{--} (H_2SO_4)

சோதனை செய்:

(அ) Cu^{++}-க்கு

(ஆ) MoO_4^{--}-க்கு

தனித்தனியாக.

வடிநீர்: Ti^{++++}, $V_2O_2^{++++}$, (MoO_4^{--}) Cr^{+++}, Al^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++} (HCl, H_2S)

5. H_2S-ஐ கொதிக்க வைத்து வெளியேற்று. HNO_3-டன் சூடு செய்து Fe^{++}, $V_2O_2^{++++}$-ஐ ஏற்றம் செய். மிகையான NaOH-ஐ சேர்த்து கொதிக்க வைத்து Al^{+++}, VO_3^--லிருந்து Ti^{++++}, தொகுதி III எதிர் அயனிகளை பிரி.

வீழ்படிவு: H_2TiO_3, $[Ti(OH)_4]$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $MnO(OH)_2$ (ஓரளவு) $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$

6. H_2SO_4-டன் வினைப்படுத்தி Ti^{++++}-ஐ பிரி.

வீழ்படிவு: H_2TiO_3, $MnO(OH)_2$

7. $H_2SO_4+H_2O$-டன் Ti^{++++}-க்கு சோதனை செய்.

வடிநீர்: Cr^{+++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++} (H_2SO_4)

8. பின் வருவனவற்றிற்கு சோதனை செய்:

(அ) Fe^{+++}

(ஆ) Mn^{++}, Cr^{+++}

(இ) Co^{++}

(ஈ) Ni^{++}

வடிநீர்: AlO_2^-, VO_3^-, MoO_4^{--} (ஓரளவு) (NaOH)

9. சோதனை செய்:

(அ) VO_3^--க்கு

(ஆ) Al^{+++}-க்கு

(HCl-ஆல் அமிலப்படுத்திய பின் தனித்தனியாக)

(ஈ) சிறிது மிகையான அம்மோனியாவால் குறுக்கிடும் எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்தபின் Ni^{++}-க்கு டைமெத்தில் கிளையாக்சைம் சோதனை.

9. VO_3^-, Al^{+++}-ஐக் கண்டறிதல் : Ti^{++++}, தொகுதி III எதிர் அயனிகளை பிரித்த பின்னர் கிடைக்கும் வடிநீரை HCl-ஆல் விட்டமசுக்கு இலேசான அமிலத்தன்மை காட்டும்வரை அமிலப் படுத்தி குறைந்த கன அளவிற்கு ஆவியாக்கி பின்வருவனவற்றிற்கு தனித்தனியாக சோதனை செய் :

(அ) சுமார் 0 5 மி.லி. H_2O_2-ஐ சேர்த்து (செர்ரி பழ சிவப்பு அல்லது இளஞ்சிவப்பு - பழுப்பு நிற பெர்வனேடிக் அமிலம், HVO_4 தோன்றுவதால்) அல்லது அனிலீனுடன் பொட்டுச் சோதனையால் VO_3^--ஐயும் (பகுதி 83, 7);

(ஆ) NH_4OH அல்லது மிகையான CH_3COONa-ஆல் (பிந்திய சோதனையில் நீருடன் விளாவி கொதிக்கவை); Al^{+++}-ஐயும் கண்டறியலாம். வீழ்படிவை அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைத்து கரைசலை அலுமினன், அலிசரின் அல்லது மோரினுடன் வினைப்படுத்தி Al உள்ளதை உறுதிப்படுத்தலாம்.

அட்டவணை 27-இல் முழு பகுப்பாய்வு செய்முறை விளக்கமாக காட்டப்பட்டுளளது.

வினாக்களும் கணக்குகளும்

1. தனிம வரசை அட்டவணையில் Ti, V, Mo, W எந்த இடத்தில் உள்ளன ? இவைகளின் மிக முக்கிய ஆக்சைடுகளின் அமிலங்களின் பட்டியலை கொடு.

2. Ti^{++++}, VO_3^-, MoO_4^{--} அயனிகளை எந்த பகுப்பாய்வு தொகுதிகளில் வைக்க வேண்டும் ?

3. Ti^{++++}, VO_3^-, MoO_4^{--}, WO_4^{--} அயனிகளுடன் $(NH_4)_2S$ வினைப்படுவதை விவரி.

4. வனேடியம் (V), மாலிப்டினம் (VI), டங்ஸ்டன் (VI) ஆகியவற்றின் தயோ உப்புகளுடன் அமிலங்களின் வினை என்ன ? வினைகளுக்கு சமன்பாடுகளை எழுது.

5. அமிலக் கரைசலில் VO_3^-, MoO_4^{--}, WO_4^{--} அயனிகளுடன் H_2S-இன் வினை என்ன ?

6. கடுங்காரங்கள் Ti^{++++}-டன் குளிர்ந்த நிலையிலும் கொதிக்கும் போதும் நிகழும் வினைகளை விவரி.

7. நான்கிணைதிறன் டைட்டேனியம் உப்புகளின் கரைசல்களுடன் Na_2CO_3 போன்ற வீரியமற்ற அமிலங்களின் உப்புகளுடைய வினை என்ன?

8. H_2SO_4 முன்னிலையில் விழ்படிவடைந்த மெட்டாடைட்டேனிக் அமிலத்துடன் H_2O_2-ன் வினை என்ன? இவ்வினைக்கான சமன்பாட்டை எழுது.

9. (அ) அமிலங்கள்; (ஆ) அமிலக் கரைசலில் H_2S ஆகியவற்றுடன் VO_3^--இன் வினையை விவரி. இதன்போது ஏற்படும் நிற மாற்றங்களை விவரி.

10. VO_3^--டன் அமிலக் கரைசலில் H_2O_2-இன் வினை என்ன?

11. (அ) Ti^{++++} (ஆ) VO_3^- ஆகியவற்றிற்கான பொட்டுச் சோதனைகளை விவரி.

12. MoO_4^{--}-டன் (அ) அமிலங்கள் (ஆ) HNO_3 முன்னிலையில் Na_2HPO_4 (இ) $SnCl_2$, NH_4CNS ஆகியவை ஏற்படுத்தும் விளைவுகள் யாவை?

13. WO_4^{--} அயனியை பிரித்தலையும் கண்டறிதலையும் விவரி.

14. VO_3^-, Al^{+++}-லிருந்து Ti^{++++}-ஐ பிரிப்பதை விவரி.

8. நேர் அயனிகள்

87. நேர் அயனிகளின் வகையீடு

நேர் அயனிகளின் வகையீடு அவற்றிற்கிணையான* அமிலங்களுடைய பேரியம், சில்வர் உப்புகளின் வேறுபட்ட கரைதிறன்களை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது. இது கண்டிப்பான வகையீடு ஆகாது. ஏனென்றால் பல்வேறு ஆசிரியர்கள் நேர் அயனிகளை பல்வேறு எண்ணிக்கையில் தொகுதிகளாக பிரிக்கின்றார்கள். அட்டவணை 28-இல் காட்டியபடி நாம் அவைகளை மூன்று தொகுதிகளாக பிரிக்கலாம்.

எதிர் அயனிகளுக்கு மாறாக, பெரும்பாலான நேர் அயனிகள் மற்ற அயனிகளின் சோதனைகளில் குறுக்கிடுவதில்லை. எனவே பிரித்தல் வினைகள் அரிதாக தேவைப்படுகின்றன. நேர் அயனிகள் வழக்கமாக பின்ன முறையால் கண்டறியப்படுகின்றன. அறிய வேண்டிய கரைசலை தனித்தனியாக எடுத்துக்கொண்டு சோதனை செய்ய வேண்டும். நேர் அயனி பகுப்பாய்வில் தொகுதி வினைப் பொருள்கள் பொதுவாக அயனிகளை கண்டறிய மட்டும் பயனுகிறது. தொகுதிகளாகப் பிரிப்பதற்கல்ல. ஒரு குறிப்பிட்ட தொகுதி இல்லையென்றால் அதிலடங்கிய தனிப்பட்ட நேர் அயனிகளுக்கு சோதனை செய்ய வேண்டியதில்லை என்பது தெளி

---

* மற்ற கருத்துக்களை அடிப்படையாகக் கொண்ட வகையீடுகளும் பயன்படுகின்றன. சான்றாக, N. A. தரூகேவ் பின்வரும் வகையீட்டை பயன்படுத்துகிறார். தொகுதி I ஆக்சிஜனேற்றி நேர் அயனிகள் (MnO_4^-, $Cr_{\cdot}{}_4^{--}$, NO_3^-, NO_2^-, AsO_4^{---} $[Fe(CN)_6]^{---}$ முதலியன); தொகுதி II ஒடுக்கி நேர் அயனிகள் (Cr^-, Br^-, I^-, S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, CNS^-, AsO_3^{---}, $[Fe(CN)_6]$==, $C_2O_4^{--}$ முதலியன); தொகுதி III தொடர்பற்ற நேர் அயனிகள் (SO_4^{--}, PC_4^{---}, BO_2^-, SiO_3^{--}, CO_3^{--}, F^-, CH_3COO^- முதலியன).

நேர் அயனிகளின் வகையீடு

தொகுதி எண்	தொகுதி தனிச் சிறப்புகள்	தொகுதியிலுள்ள நேர் அயனிகள்	தொகுதி வினைப்பொருள்
I	நீரில் சுமாராக கரையும் உப்புகள்	SO_4^{--} (சல்பேட்) SO_3^{--} (சல்பைட்) $S_2O_3^{--}$ (தயோசல்பேட்) CO_3^{--} (கார்பனேட்) PO_4^{---} (பாஸ்பேட்) AsO_4^{---} (ஆர்சினேட்) AsO_3^{---} (ஆர்சினைட்) BO_2^{-} அல்லது $B_4O_7^{--}$ (போரேட்) CrO_4^{--} (குரோமேட்) F^{-} (ஃபுளூரைடு) SiO_3^{--} (சிலிக்கேட்) $C_2O_4^{--}$ (ஆக்சலேட்) முதலியன.	நடுநிலை அல்லது இலேசான காரக் கரைசலில் $BaCl_2$
II	நீரிலும் நீர்த்த HNO_3-லும்* சுமாராக கரையும் சில்வர் உப்புகள்	Cl^{-} (குளோரைடு) Br^{-} (புரோமைடு) I^{-} (அயோடைடு) S^{--} (சல்பைடு) CNS^{-} (தயோசயனேட்) $[Fe(CN)_6]^{==}$ (ஃபெரோசயனைடு) $[Fe(CN)_6]^{---}$ (ஃபெரிசயனைடு) மற்றவைகள்	HNO_3 முன்னிலையில் $AgNO_3$
III	நீரில் கரையும் பேரியம் சில்வர் உப்புகள்	NO_3^{-} நைட்ரேட் NO_2^{-} நைட்ரைட் CH_3COO^{-} (அசிட்டேட்) MnO_4^{-} (பெர்மாங்கனேட்டு)	

* சில்வர் சல்பைடை HNO_3-டன் சூடு செய்தால் கரைகிறது.

வானதே. எனவே தொகுதியின் வினைகள் பகுப்பாய்வை எளிதாக்குகின்றன.

எதிர் அயனிகளை ஆராய்ந்த போதே நேர் அயனிகளின் பெரும்பாலான வினைகளை முன்பு பார்த்தோம். சான்றாக Ba^{++} Pb^{++} எதிர் அயனிகளை SO_4^{--}, CO_3^{--} நேர் அயனிகளால் கண்டறியலாம். மறுதலையாக பிந்திய இரண்டையும் பேரியம், லெட் உப்புகளின் உதவியால் கண்டறியலாம். இதேபோல் Ag^+-க்கு Cl^- அயனி வினைப்பொருள், மறுதலையாக Cl^--ஐ Ag^+-ஆல் கண்டறியலாம், முதலியன.

முதல் தொகுதி நேர் அயனிகள் : தொகுதி I-இல் அடங்கும் நேர் அயனிகள் : சல்பேட், SO_4^{--} ; சல்பைட், SO_3^{--} ; தயோ சல்பேட், $S_2O_3^{--}$; கார்பனேட், CO_3^{--} ; பாஸ்பேட், PO_4^{---}, ஆர்சினேட்* AsO_4^{---} ; ஆர்சினைட், AsO_3^{---} ; போரேட்; BO_3^{--} அல்லது $B_4O_7^{--}$ குரோமேட், CrO_4^{--} ; ஃபுளூரைடு, F^- ; சிலிக்கேட், SiO_3^{--} ; ஆக்சலேட் $C_2O_4^{--}$; மற்றவைகள். இந்த நேர் அயனிகள் Ba^{++} அயனிகளுடன் நீரில் சுமாராகக் கரையும் உப்புகளை கொடுக்கின்றன, ஆனால் ($BaSO_4$ நீங்கலாக) அமிலங்களில் கரைகின்றன. எனவே தொகுதி I நேர் அயனிகள் அமிலக் கரைசல்களில் பேரியம் உப்புகளாக வீழ்படிவடைவதில்லை.

எனவே நடுநிலை அல்லது இலேசான காரக் கரைசலிலுள்ள ($pH = 7–9$) பேரியம் குளோரைடு நேர் அயனி தொகுதி I-இன் வினைப்பொருள்.

Ag^+-டன் தொகுதி I நேர் அயனிகள் கொடுக்கும் உப்புகள் நீர்த்த அமிலங்களிலும் நீரிலும்கூட (Ag_2SO_4 , AgF) கரைகின்றன. இவைகள் இவ்விதம் தொகுதி II நேர் அயனிகளிலிருந்து மாறுபட்டுள்ளன.

88. சல்பேட்டின், SO_4^{--} வினைகள்

சல்பேட்டு அயனி சல்பூரிக் அமிலத்தின், H_2SO_4 நேர் அயனி. இது வீரியமிக்க அமிலம், ஹேலைடு அமிலங்கள் HCl, HBr, HI, நைட்ரிக் அமிலங்களைவிட இது சிறிது வீரியம் குறைந்தது.

---

* AsO_4^{---}, AsO_3^{---}-இன் வினைகளுக்கு பகுதி 76-ஐயும் CrO_4^{--}-இன் வினைகளுக்கு பகுதி 54-ஐயும் பார்.

பேரியம், ஸ்டிரான்ஷியம், லெட் சல்பேட்டுகள் நீரில் சுமாராக கரைகின்றன; கால்சியம் உப்பு ஓரளவு அதிகமாக கரைகிறது. மற்ற சல்பேட்டுகள் எளிதில் கரைகின்றன.

Na_2SO_4, K_2SO_4 கரைசல்கள் நடுநிலையாயுள்ளன, ஆனால் 0.1N Na_2HSO_4, $KHSO_4$ கரைசல்கள் அமிலத்தன்மையுடனுள்ளன ($pH \approx 2$) SO_4^{--} அயனி நிறமற்றது.

1. பேரியம் குளோரைடு (Ba^{++} அயனி) SO_4^{--} அயனியைக் கொண்ட கரைசல்களுடன் வினைப்பட்டு $BaSO_4$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. வீரியமிக்க அமிலத்தின் கரையாத உப்பாக இருப்பதால் பேரியம் சல்பேட்டு அமிலங்களில் கரைவதில்லை. இக்கருத்தைக் கொண்டு SO_4^{--}-க்கு சோதனை செய்கிறோம். கரைசல் $S_2O_3^{--}$ நேர் அயனியை அல்லது SO_3^{--}, S^{--} அயனிகளின் கலவையாக இருந்தால் இச்சோதனை சிக்கலடைகிறது. ஏனென்றால் அமிலத்தை சேர்க்கும்போது இரண்டு தறுவாய்களிலும் அமிலங்களில் கரையாத சல்பர் $BaSO_4$-ஐ போன்ற வெண்ணிற வீழ்படிவாகத் தோன்றுகிறது.

$$S_2O_3^{--} + 2H^+ = \downarrow S + SO_2 + H_2O$$
$$2S^{--} + SO_3^{--} + 6H^+ = \downarrow 3S + 3H_2O$$

$BaSO_4$-ஐ சல்பரிலிருந்து பிரித்தறியலாம், ஏனென்றால் இது $KMnO_4$-டன் ஊதா நிற கலப்பு படிகங்களை கொடுக்கிறது.

HCl-ஆல் அமிலப்படுத்திய 2—3 மி.லி. அறிய வேண்டிய கரைசலுக்கு 5 மி.லி. 0.01N $KMnO_4$-ம் $BaCl_2$ கரைசலும் சேர். மிகுதியான $KMnO_4$-ஐ H_2O_2-ஆல் ஒடுக்கு; கரைசல் நிறமற்றதாகிறது. வீழ்படிவு ஊதா நிறமாயுள்ளது. இது $BaSO_4$ உள்ளதை காட்டுகிறது. பிந்தியதில் சிக்கிய $KMnO_4$ ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடுடன் வினைப்படுவதில்லை. ஏனென்றால் அது $BaSO_4$ படிகங்களினுள் இருக்கிறது.

2. ஸ்டிரான்ஷியம் உப்புகள் (Sr^{++} அயனி) அமிலங்களில் கரையாத $SrSO_4$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது.

3. லெட் உப்புகள் (Pb^{++} அயனி) கடுங்காரங்களிலும் அம்மோனியம் அசிட்டேட்டிலும் கரையாத $PbSO_4$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன.

4. வெள்ளி நைட்ரேட், $AgNO_3$, சல்பேட்டுகளின் நீர்த்த கரைசல்களுடன் வீழ்படிவை கொடுப்பதில்லை. ஏனென்றால்

$AgSO_4$ நீரில் நன்கு கரைகிறது. இருப்பினும் செறிவுமிக்க சல்பேட் கரைசல்களில் Ag_2SO_4 (வெண்மை) வீழ்படிவடையலாம்.

5. நுண்படிக ஆய்வு சோதனை : SO_4^{--}-க்கு சோதனை செய்ய வேண்டிய கரைசலுக்கு ஒரு சொட்டு $(CH_3COO)_2Ca$ அல்லது $Ca(NO_3)_2$ கரைசலை சேர்த்து கரை தோன்றும்வரை சூடு செய். கால்சியம் சல்பேட்டை ஹைட்ரேட் (ஜிப்சம்) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ தோன்றுகின்றன. அறியத்தக்க குறைந்த பட்சம் 0.35 μg SO_4^{--}.

SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, S^{--} இல்லாதபோதுதான் இச் சோதனையைப் பயன்படுத்த வேண்டும். ஏனென்றால் இவைகளெல்லாம் எளிதில் ஏற்றமடைந்து SO_4^{--}-ஐ கொடுப்பதால் இதை தவறுதலாக கண்டறிய வேண்டியிருக்கும்.

89. SO_3^{--}, சல்பைட்டின் வினைகள்

சல்பூரஸ் அமிலத்தின், H_2SO_3 நேர் அயனி சல்பைட். நீரற்ற H_2SO_3 காணப்படவில்லை. தூய்மையான நிலையில் பெறப்படும் போது இது ஓரளவு சிதைந்து அதன் நீரிலியையும் நீரையும் கொடுக்கிறது. SO_2-இன் நீர்க்கரைசல்கள் அமிலத்தன்மையையும் தனி H_2SO_3-ஐயும் பெற்றுள்ளன. H_2SO_3 மிதமான வீரியமுள்ள அமிலம்.

இதன் உப்புகளில் கார உலோக சல்பைட்டுகள் மட்டுந்தான் நீரில் கரைகின்றன. மற்ற சல்பைட்டுகள் ஏறத்தாழ நீரில் கரையாதவை. ஆனால் HCl போன்ற அமிலங்களில் கரைகின்றன. நீராற்பகுப்பின் காரணமாக Na_2SO_3, K_2SO_3-இன் நீர்க்கரைசல்கள் காரத்தன்மை ($pH \approx 9$) கொண்டுள்ளன. மாறாக அதே உலோகங்களின் பைசல்பைட்டுகளுடைய கரைசல்கள் அமிலத்தன்மையுடனுள்ளன ($pH \approx 4—5$).

நீர்க் கரைசல்களில் சல்பைட்டுகள் சீராக ஏற்றமடைகின்றன. SO_3^{--} நேர் அயனி நிறமற்றது.

1. பேரியம் குளோரைடு SO_3^{--} அயனியுடன் $BaSO_3$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது; வீழ்படிவு அமிலங்களில் கரைந்து SO_2-ஐ வெளிவிடுகிறது. சான்றாக,

$$BaSO_3 + 2HCl = BaCl_2 + H_2SO_3$$
$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2 \uparrow$$

தனிச் சிறப்பான எரியும் சல்பரின் மணத்தைக்கொண்டு SO_2 கண்டறியப்படுகிறது. இது $KMnO_4$ அல்லது அயோடின் கரைசல்களை நிறமற்றதாக்குகின்றன (கீழே பார்).

2. **சில்வர் நைட்ரேட், $AgNO_3$** சல்பைட் கரைசல்களுடன் HNO_3-இல் கரையும் Ag_2SO_3-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது.

3. **ஸ்டிரான்ஷியம் உப்புகள் (Sr^{++} அயனி)** சல்பைட் கரைசல்களுடன் $SrSO_3$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன ($S_2O_3^{--}$-லிருந்து வேறுபட்டுள்ளது).

4. **அமிலங்கள்** எல்லா சல்பைட்டுகளையும் (நீரில் கரையும் அல்லது கரையாத) சிதைத்து SO_2-ஐ வெளிவிடுகின்றன. கரையாத சல்பைட்டுகள் அமிலங்களுடன் வினைப்படுவது மேலே ஆராயப் (1 பார்) பட்டுள்ளது. Na_2SO_3-டன் இவ்வினையை நிகழ்த்து. சமன்பாடு:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2 \uparrow$$

அயோடின் அல்லது $KMnO_4$ கரைசல்களின் நிறத்தை நீக்கும் திறனை அடிப்படையாகக் கொண்டு SO_2 கண்டறியப்படுகிறது. SO_2, அயோடின் இடையே நிகழும் வினை:

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O = 4H^+ + SO_4^{--} + 2I^-$$

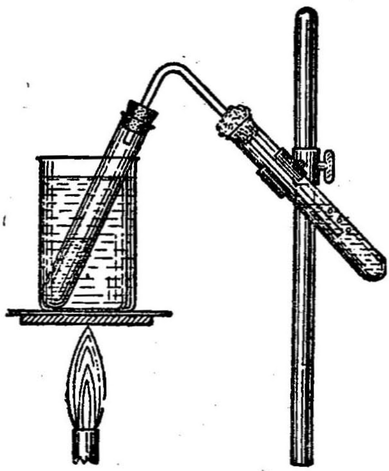
பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட், $KMnO_4$, SO_2-ஐ ஓரளவு சல்பூரிக் அமிலமாகவும் டைதயோனிக் அமிலமாகவும் $H_2S_2O_6$ ஏற்றம் செய்கிறது. சமன்பாடுகள்.

$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + H_2SO_4$$

$$6SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + H_2S_2O_6$$

இந்தச் சோதனையை பின்வருமாறு செய். SO_3^{--}-க்கு சோதனை செய்ய வேண்டிய Na_2SO_3 போன்றதின் கரைசலை ஒரு சோதனைக் குழாயிலெடுத்துக்கொண்டு வாயு வெளிவழிக் குழாய் ஒன்றை பொருத்து. (படம் 42) சிறிது HCl அல்லது H_2SO_4-ஐ சேர்த்து கொதிநீரைக் கொண்ட ஒரு முகவையில் சோதனைக் குழாயை வைத்து வெளிப்படும் வாயுவை நீர்த்த $KMnO_4$ கரைசல் மூலம் செலுத்து. பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டிற்குப் பதில் ஸ்டார்ச் கரைசலால் நீல நிறமாகிய மிகவும் நீர்த்த அயோடின்

கரைசலை பயன்படுத்தினால் இன்னும் நலமாயிருக்கும். I_2-ஐ HI-ஆக SO_2 ஒடுக்குவதால் நீல நிறம் மறைகிறது.



படம் 42. SO_3^{--} (மேலும் CO_3^{--}) அயனிகளை கண்டறிவதற்கான கருவி.

நிறநீக்கம் துரிதமாக நடைபெறவும் சோதனை நுட்பத் தன்மையுடன் இருக்கவும் $KMnO_4$ அல்லது அயோடின் கரைசல் மிகவும் நீர்த்ததாயிருக்க வேண்டும் (சோதனைக் குழாயில் பாதி அளவு நீருடன் ஒரு சொட்டுக்கு குறைவான சோதனைச்சாலை $KMnO_4$ அல்லது அயோடின் கரைசலை சேர்க்க வேண்டும்).

அமிலப்படுத்தும்போது தயோசல்பேட்டுகளும் SO_2-ஐ வெளிவிடுகின்றன (பகுதி 90). அமிலப்படுத்தும் போது சல்பைடுகள் H_2S-ஐ கொடுக்கின்றன. இதுவும் அயோடின், $KMnO_4$ கரைசல்களின் நிறத்தை நீக்குகிறது. எனவே $S_2O_3^{--}$ அல்லது S^{--} முன்னிலையில் மேலே விவரிக்கப்பட்ட சோதனை பயன்படாது.

5. SO_3^{--} அயனிகளின் ஒடுக்க வினைகள் : சல்பைட் கரைசல்களால் அயோடின் ஒடுக்கமடைகிறது. SO_2 வாயுவும் இப்படி ஒடுக்கம் செய்கிறது. சான்றாக,

$$SO_3^{--}+I_2+H_2O=SO_4^{--}+2I^-+2H^+$$

கரைசல் அமிலமாகிறது. SO_3^{--} இருப்பதற்கு இது மற்றொரு சான்றாகிறது. $S_2O_3^{--}$ அல்லது S^{--} அயனிகள் அயோடினை* ஒடுக்கும்போது அமிலம் ஏதும் தோன்றுவதில்லை.

சல்பைட்டுகளும் அமில, கார கரைசல் இரண்டிலும் பெர்மாங்கனேட்டை ஒடுக்குகின்றன. சான்றாக சல்பூரிக் அமிலத்தால் அமிலப்படுத்தப்பட்ட Na_2SO_3 கரைசலுக்கு $KMnO_4$ கரைசலை

---

* சமன்பாடுகள் $2S_2O_3^{--}+I_2=2I^-+S_4O_6^{--}$ (டெட்ரதயொனேட்).
$S^{--}+I_2=2I^-+\downarrow S$

சொட்டு சொட்டாக சேர்க்கும்போது இது நிறநீக்கம் அடைகிறது (Mn^{++} அயனிகளாக ஒடுக்கமடைகிறது):

$$5SO_3^{--}+2MnO_4^{-}+6H^{+}=5SO_4^{--}+2Mn^{++}+3H_2O$$

காரக் கரைசலில் இவ்வினை வேறு வழியில் நடைபெறுகிறது. MnO_4^{-} அயனியின் கருஞ்சிவப்பு நிறம், ஆறிணைதிறன் மாங்கனீஸ் உள்ள மாங்கனேட் MnO_4^{--} அயனியாக மாறுவதால் முதலில் பச்சையாகிறது. இப் பச்சை நிறக் கரைசலை சூடு செய்தால் இது பழுப்பு நிறமாகி $MnO(OH)_2$ பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது (அமில, காரக் கரைசல்களில் பெர்மாங்கனேட்டின் ஆக்சிஜனேற்ற பண்பு பற்றி பகுதி 61 பார்). இவ்வினையைச் சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$3SO_3^{--}+2MnO_4^{-}+3H_2O=\downarrow 2MnO(OH)_2 + 2SO_4^{--}+2OH^{-}$$

S^{--}, $S_2O_3^{--}$, AsO_3^{--}, AsO_3^{---}, CNS^{-}, $Fe(CN)_6^{==}$, I^{-} போன்ற மற்ற பல ஒடுக்கும் நேர் அயனிகள் காரக் கரைசலில் பெர்மாங்கனேட்டை $MnO(OH)_2$-ஆக ஒடுக்குகின்றன. இது பகுப்பாய்வில் இந்த அயனிகளுக்கு முன்னோடிச் சோதனையாய் பயன்படுகிறது. இதே கரைசலின் மற்றொரு பகுதியை H_2SO_4 அல்லது HCl முன்னிலையில் அயோடின் கரைசலுடன் சோதிக்க வேண்டும். I_2 நிறம் நீங்குவது மேற் குறிப்பிடப்பட்ட ஒடுக்கிகளுள் S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$ உயர்ந்த பட்ச திறனுள்ளதைக் குறிப்பிடுகிறது.

6. SO_3^{--} அயனி ஒடுக்கமடைதல் : SO_3^{--} அயனியில் சல்பரின் இணைதிறன் நடுத்தரமாக (+4) இருப்பதால் இணைதிறனை அதிகரிக்கவோ அல்லது குறைக்கவோ செய்யலாம். அதாவது SO_3^{--} அயனியை ஒடுக்கலாம் அல்லது ஏற்றமடையச் செய்யலாம். SO_3^{--}-இன் ஒடுக்க வினைபொருள்கள் சலபர் அல்லது H_2S. இந்தச் சோதனைகளை சோதனை மூலம் அறியலாம்.

(அ) Na_2SO_3, Na_2S கரைசல்களை கலந்து கலவையை ஹைட்ரோகுளோரிக் அல்லது சல்பூரிக் அமிலத்தால் அமிலப்படுத்து. ஹைட்ரஜன் சல்பைடு சல்பூரஸ் அமிலத்தால் ஏற்றமடைவதால் தனி சல்பர் வீழ்படிவடைகிறது. H_2SO_3-ம் சல்பராக ஒடுக்கமடைகிறது:

$$2H_2S+H_2SO_3=\downarrow 3S+3H_2O$$

(ஆ) சல்பைட் கரைசலுக்கு மிகையான 2N HCl-ம் சிங்க் உலோகத் துண்டு ஒன்றையும் சேர்த்து சூடு செய். H_2S வெளிப் படுகிறது. இதன் மணத்தைக் கொண்டும் $(CH_3COO)_2Pb$ அல்லது Na_2PbO_2 கரைசலில் நனைத்த தாளை கறுப்பாக்குவதைக் கொண்டும் இதை கண்டறியலாம். சமன்பாடுகள்:

சோதனைக் குழாயில்

$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + SO_2$$

$$3Zn + 6HCl + SO_2 = 3ZnCl_2 + 2H_2O + H_2S \uparrow$$

காகிதத்தின்மீது

$$H_2S + (CH_3COO)_2Pb = \downarrow PbS + 2CH_3COOH$$

7. ஃபுச்சின் (Fuchsin) அல்லது மேல கைட் பச்சை நிற நீக்கம் அடைதல் : ஃபுச்சின் அல்லது மேலகைட் பச்சை போன்ற கரிம சாய கரைசல்களின் நிறத்தை சல்பைட்டுகள் நீக்குகின்றன. இதை SO_3^{--}-க்கு சோதனையாக பயன்படுத்தலாம்.

ஒரு சொட்டு ஃபுச்சின் அல்லது மேலகைட் பச்சை கரை சலுக்கு (அல்லது இரண்டின் கலவைக்கு) நடுநிலையான அறிய வேண்டிய கரைசலை ஒரு சொட்டு சேர். SO_3^{--} இருந்தால் கரைசல் நிறமற்றதாகிறது. அமிலக் கரைசல்களை $NaHCO_3$-ஆல் முன்ன மேயே நடுநிலைப்படுத்த வேண்டும். காரக்கரைசல்கள் ஒரு சொட்டு பினுப்தலினுடன் நிறமற்றதாகும்வரை CO_2-ஆல் பூரிதப் படுத்த வேண்டும். S^{--} அயனியும் மேற்சொன்ன சாயங்களை நிறமற்றதாக்குகிறது. எனவே இச்சோதனையில் குறுக்கிடுகிறது.

8. சோடியம் நைட்ரோபுருசைடு, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, நடுநிலை யான சல்பேட் கரைசல்களுடன் ரோஜா–சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. மிகையான $ZnSO_4$ கரைசலை சேர்த்தால் நிறம் ஆழ்ந்ததாகிறது. ஒரு சொட்டு $K_4[Fe(CN)_6]$-ஐ பிறகு சேர்த் தால் சிவப்பு நிற வீழ்படிவு தோன்றுகிறது. இவ்வினையின் வேதி யியல் இன்னும் அறியப்படவில்லை. அமிலங்கள் இந்த நிறத்தை அழிக்கின்றன; எனவே அமிலக்கரைசலை நடுநிலைப்படுத்த வேண்டும். $S_2O_3^{--}$ அயனி இந்த வினையை காட்டுவதில்லை. S^{--} அயனி சோடியம் நைட்ரோபுருசைடுடன் கறுஞ்சிவப்பு நிறத்தை கொடுப்பதால் SO_3^{--}-ஐ கண்டறிவதில் குறுக்கிடுகிறது.

90. தயோ சல்பேட்டின், $S_2O_3^{--}$, வினைகள்

தயோ சல்பேட் அயனி தயோ சல்பூரிக் அமிலத்தின் $H_2S_2O_3$ நேர் அயனி. இந்த அமிலம் H_2SO_4-ஐ விட குறைந்த நிலைத் தன்மையுடையது. தனி நிலையில் தோன்றும்போது சிதைந்து SO_2-ஐயும் S-ஐயும் கொடுக்கிறது. கார உலோகங்கள், ஸ்டிரான் ஷியம், சிங்க், கேட்மியம் ஆகியவற்றின் சல்பேட்டுகள் நீரில் சுமா ராக கரைகின்றன. $S_2O_3^{--}$ அயனி நிறமற்றது. கார உலோக சல்பேட்டுகளின் நீர்க் கரைசல்கள் கிட்டத்தட்ட நடுநிலையா யுள்ளன.

1. பேரியம் குளோரைடு, $BaCl_2$: இதை மிகையாக $S_2O_3^{--}$ நேர் அயனியுடன் சேர்த்தால் BaS_2O_3 வெண்ணிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது. பேரியம் தயோ சல்பேட்டு எளிதில் மிகத் தெவிட்டிய கரைசலைக் கொடுப்பதால் சோதனைக் குழாயின் சுவரை கண்ணாடித் தண்டால் தேய்க்க வேண்டும்.

2. சில்வர் நைட்ரேட்டு, $AgNO_3$: இதை மிகையாக சேர்த் தால் $Ag_2S_2O_3$ வெண்ணிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது. ஆனால் இது விரைவில் மஞ்சளாக, பழுப்பாக மாறி முடிவில் கறுப்பு நிற சில்வர் சல்பைடாகிறது :

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$$

இது $S_2O_3^{--}$ அயனியின் மிகவும் தனிச் சிறப்பான ஒரு சோதனை. $Ag_2S_2O_3$ வீழ்படிவு மிகையான தயோ சல்பேட்டில் கரைந்து அணைவு அயனிகளை $[Ag(S_2O_3)]^-$, $[Ag_2(S_2O_3)_3]^{--}$ கொடுக்கிறது என்பது நினைவிலிருக்கும். எனவே Ag^+ அயனிகள் மிகையாக இருந்தால்தான் இந்த வீழ்படிவு தோன்றும்.

3. அமிலங்கள் தயோ சல்பேட்டுகளின் கரைசல்களிலிருந்து தனி $H_2S_2O_3$-ஐ வெளிப்படுத்துகிறது; தனி அமிலம் H_2O, SO_2, S-ஆக சிதைகிறது :

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2S_2O_3$$

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2\uparrow + \downarrow S$$

இவ் வினையில் தோன்றும் சல்பர் கரைசலை கலங்கலாக்கு கிறது. அதிக செறிவில், வெப்ப நிலையில் கலங்கல் வேகமாகத் தோன்றுகிறது. சல்பைட்டுகள் இதே சூழ்நிலையில் சல்பரைத் தராமல் SO_2-ஐ வெளிப்படுத்துவதால் (தயோ சல்பேட்டுகள்

சல்பரை சொடுப்பதால் கரைசல் கலங்கலாகிறது) இச் சோதனை யைக் கொண்டு SO_3^{--} முன்னிலையில் $S_2O_3^{--}$-ஐ கண்டறியலாம். இது தயோ சல்பேட் அயனிக்கான மிக முக்கிய வினைகளில் ஒன்றாகும்.

4. அயோடின் கரைசல் தயோ சல்பேட்டுகளின் கரைசல்களால் நிற நீக்கம் அடைகிறது. அப்போது டெட்ரதயொனேட்டுகள் (டெட்ரதயொனிக் அமிலத்தின் உப்பு $H_2S_4O_6$) தோன்றுகின்றன. சான்றாக :

$$2Na_2S_2O_3+I_2=Na_2S_4O_6+2NaI$$

தயோசல்பேட்டுடன் அயோடினுடைய வினை பருமனறி பகுப்பாய்வில் மிகுந்த முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது.

5. பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட், $KMnO_4$, அமிலம் கரைசல்களில் தயோசல்பேட்டுகளால் Mn^{++} எதிர் அயனியாக ஒடுக்கமடைகிறது; காரக் கரைசல்களில் ஒடுக்கத்தினுல் $MnO(OH)_2$ பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக கிடைக்கிறது. இந்த வினைகளில் சல்பேட்டுகளும் டெட்ரதயொனேட்டுகளும் தோன்றுகின்றன.

6. ஃபெரிக் குளோரைடு தயோசல்பேட்டு கரைசல்களுடன் ஆழ்ந்த கறுஞ்சிவப்பு நிறத்தை கொடுக்கிறது. இந்நிறம் விரைவில் மறைகிறது; இது ஃபெரிக் தயோசல்பேட் தோன்றுவதால் (அல்லது இணையான அணைவு) நிகழக்கூடும். ஃபெரிக் இருப்பு ஃபெரசாக ஒடுக்கமடைவதால் நிறம் மங்குகிறது :

$$2Fe^{+++}+2S_2O_3^{--}=2Fe^{++}+S_4O_6^{--}$$

91. கார்பனேட்டின், CO_3^{--} வினைகள்

கார்பனேட் அயனி கார்போனிக் அமிலத்தின், H_2CO_3 நேர் அயனி. இந்த அமிலம் தனிநிலையில் அறியப்படவில்லை. இதன் உப்புகளிலிருந்து இது தோன்றும்போது கிட்டத்தட்ட முழுவதும் சிதைந்து நீரிலியையும் (CO_2) நீரையும் கொடுக்கிறது. H_2CO_3 வீயரிமற்ற அமிலமாயிருப்பதால் கார உலோகங்களின் கார்பனேட்டுகள் காரத் தன்மையுடனுள்ளன. பொட்டாசியம் சோடியம், அம்மோனியம் ஆகியவற்றின் நடுநிலை கார்பனேட்டுகள் மட்டும் நீரில் கரைகின்றன. மற்ற எல்லா தொகுதிகளின் எதிர் அயனிகளெல்லாம் CO_3^{--} அயனியால் நடுநிலை அல்லது கார உப்புகளை கொடுக்கின்றன. சில அயனிகள் (Al^{+++}, Cr^{+++},

Ti^{++++} போன்றவை) ஹைட்ராக்சைடுகளைக் கொடுக்கின்றன. நீராற்பகுப்பின் காரணமாக 0·1N Na_2CO_3 , K_2CO_3 கரைசல்கள் திறன்மிக்க காரத் தன்மையை ($pH \approx 11.6$) காட்டுகின்றன. CO_3^{--} அயனி நிறமற்றது.

1. பேரியம் குளோரைடு, $BaCl_2$, CO_3^{--} அயனியை வெண்ணிற பேரியம் கார்பனேட்டாக வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. இது HCl , HNO_3 , CH_3COOH-இல் கரைந்து CO_2 வெளிப்படுகிறது. H_2SO_4-டன் வினைப்படுத்தினால் $BaCO_3$ இன்னும் குறைவாகக் கரையும் பேரியம் சல்பேட்டாக மாறுகிறது.

2. சில்வர் நைட்ரேட், $AgNO_3$ வெண்ணிற வீழ்படிவாக அமிலங்களில் கரையக்கூடிய Ag_2CO_3-ஐ கொடுக்கிறது. இதை HCl , $AgCl$-ஆக மாற்றுகிறது.

3. அமிலங்கள் : எல்லா கார்பனேட்டுகளை சிதைத்து CO_2-ஐ வெளிப்படுத்துகிறது (பொங்குதல்). சான்றாக,

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2CO_3$$
$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2 \uparrow$$

CO_2 வெளிப்படுவதை சுண்ணாம்பு அல்லது பெரைட்டா நீரால் அதாவது $Ca(OH)_2$ அல்லது $Ba(OH)_2$ கரைசல்களால் கண்டறியலாம். இவைகள் CO_2-ஆல் கலங்கலாகின்றன. இதற்குக் காரணம் $CaCO_3$ அல்லது $BaCO_3$ வீழ்படிவடைவதாகும்.

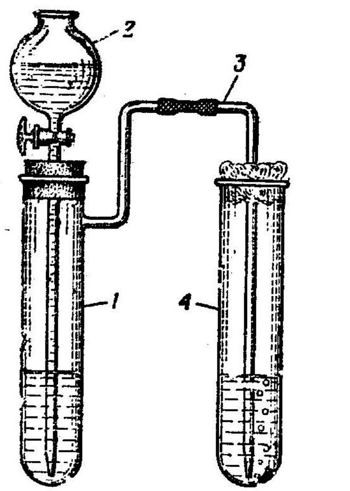
$$CO_2 + Ca(OH)_2 = \downarrow CaCO_3 + H_2O$$

படம் 42-இல் காட்டியுள்ள கருவியை இச்சோதனைக்கு பயன்படுத்தலாம். படம் 43-இல் காட்டியுள்ள கருவி இன்னும் தகுந்ததாகும். சோதனைக் குழாயினுள் (1) சோதிக்க வேண்டிய கரைசலை சிறிதளவு (அல்லது திண்மம்) எடுத்துக்கொண்டு சொட்டு புனலிலிருந்து (2) நீர்த்த H_2SO_4-ஐ சேர். வெளிவழிக் குழாயின் முனையை (3) சோதனைக் குழாயிலுள்ள (4) $Ca(OH)_2$ அல்லது $Ba(OH)_2$ கரைசலினுள்* அமிழ்த்து. சோதனை குழாய் 1-ஐ சூடான நீருள்ள முகவையில் சில நிமிடங்கள் வைத்திரு. சோதனைக்குழாய் 4-இல் உள்ள கரைசல் கலங்கலடையவில்லையென்றால் புனலால் சோதனைக்குழாய் 1-ஐ சூடான வாலைவடி நீரால் நிரப்பு. இதனால் சோதனைக் குழாய் 1-லுள்ள CO_2 வெளியேற்றப்பட்டு சோதனைக்குழாய் 4-லுள்ள கரைசல் மூலம் செலுத்தப்படுகிறது.

---

* கரைசல் நன்கு தெளிவாக இருக்க வேண்டும்.

சோதனைக்குழாயிலுள்ள காற்றிலடங்கிய CO_2-ஆல் சுண்ணாம்பு நீர் இலேசான கலங்கலை உண்டாக்கும் என்பதை நினைவுபடுத்திக் கொள்ள வேண்டும். $Ba(OH)_2$-ஐ பயன்படுத்தினால் இந்த கலங்கல் குறிப்பிடத்தக்க அளவு இருக்கும். எனவே $Ca(OH)_2$ கரைசலை பயன்படுத்துவது சிறந்தது. முதலில் இக் கரைசலை சோதிக்க வேண்டும்.*



படம் 43. CO_3^{--} அயனிகளை கண்டறிவதற்கான கருவி
1, 4—சோதனைக் குழாய்கள்;
2—பிரிக்கும் புனல்;
3—வாயு வெளிவழிக் குழாய்.

$CaCO_3$ அல்லது $BaCO_3$-ஆல் முதலில் தோன்றும் கலங்கல் சிறிது நேரம் கழித்து மிகையான CO_2-ஆல் நீரில் கரையும் பைகார்பனேட்டு உண்டாவதால் மறையலாம் என்பதை நினைவில் கொள்ள வேண்டும்.

$$CaCO_3+CO_2+H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

4. SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$ முன்னிலையில் CO_3^{--}-ஐக் கண்டறிதல். SO_3^{--} அல்லது $S_2O_3^{--}$ அயனிகள் இருந்தால் CO_3^{--}-ஐ கண்டறிவதில் குறுக்கிடுகின்றன. ஏனென்றால் சல்பைட்டுகள், தயோசல்பேட்டுகளுடன் அமிலங்கள் வினைப்படுவதால் வெளிப்படும் SO_2-ஐ $Ca(OH)_2$ உறிஞ்சிக்கொண்டு $CaSO_3$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. எனவே இந்த அயனிகளிருந்தால் அவைகளை ஏற்றம் செய்ய வேண்டும். இக்காரணத்திற்காக H_2SO_4-ஐ சேர்க்குமுன்பு மிகையான H_2O_2 கரைசல் சேர்க்கப்படுகிறது. பின்னர் மேலே விவரித்துள்ளபடி இச்சோதனை செய்யப்படுகிறது. (3 பார்) ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடுக்குப் பதில் $KMnO_4$ அல்லது $K_2Cr_2O_7$ போன்ற ஏற்றிகளையும் பயன்படுத்தலாம்.

92. PO_4^{---}, பாஸ்பேட்டின் வினைகள்

பாஸ்பேட் அயனி PO_4^{---} ஆர்த்தோபாஸ்பாரிக் அமிலத்தின் நேர் அயனி. பாஸ்பாரிக் அமிலம் H_3PO_4 மிதமான வீரியமுள்ளது.

---

* சான்றாக சுண்ணாம்பு நீர்மூலம் வாயினால் கண்ணாடிக் குழாயின் உதவியால் காற்றை ஊதலாம்.

இதன் காரத்துவம் மூன்று, எனவே மூன்று வரிசை உப்புகளைக் கொடுக்கிறது.

பாஸ்பேட்டுகள் : Na_3PO_4 , $Ca_3(PO_4)_2$ முதலியன.

மானோஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட்டுகள் : Na_2HPO_4 , $CaHPO_4$ முதலியன.

டைஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட்டுகள் : NaH_2PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2$ முதலியன.

நீரில் கரையும் H_3PO_4-இன் உப்புகள் கார உலோகங்கள் அம்மோனியம் ஆகியவற்றினுடையவை. $Ca(H_2PO_4)_2$ போன்ற கார மண் உலோகங்களின் டைஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட்டுகள் ஆகும். மற்ற உப்புகள் நீரில் சுமாராக கரைபவை, ஆனால் கனிம அமிலங்களில் கரைகின்றன, அசிட்டிக் அமிலத்திலும் கரையலாம். $FePO_4$, $AlPO_4$ அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைவதில்லை. பிஸ்மத்தின் உப்பு, $BiPO_4$ நீர்த்த (0·5N) HNO_3-இல் சிரமத்துடன் கரைகிறது. கார உலோகங்களின் பாஸ்பேட்டுகள் திறனுள்ள காரத் தன்மை கொண்டுள்ளன. 0.1M Na_3PO_4 கரைசலின் கணக்கிடப்பட்ட pH 12·8. அதே செறிவில் Na_2HPO_4-இன் pH 9·9, NaH_2PO_4 -னுடைய pH 4·6 (அட்டவணை 15 பார்). PO_4^{---} அயனி நிறமற்றது. இதன் வினைகளை அறிய Na_2HPO_4 கரைசலை பயன்படுத்து.

1. பேரியம் குளோரைடு Na_2HPO_4 கரைசலுடன் வினைப்பட்டு $BaHPO_4$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. இவ் வீழ்படிவு அமிலங்களில் (H_2SO_4 நீங்கலாக) கரைகிறது.

$$Ba^{++} + HPO_4^{--} = \downarrow BaHPO_4$$

காரங்கள் அல்லது NH_4OH முன்னிலையில் HPO_4^{--} அயனி PO_4^{---}-ஆக மாறுகிறது :

$$HPO_4^{--} + OH^- = PO_4^{---} + H_2O$$

அப்போது $Ba_3(PO_4)_2$ வீழ்படிவாகும் :

$$3Ba^{++} + 2PO_4^{---} = \downarrow Ba_3(PO_4)_2$$

இத்துடன் அமிலங்கள் ஏற்படுத்தும் விளைவுகள் $BaHPO_4$-டன் ஏற்படுத்தும் விளைவுகளை ஒத்துள்ளன.

2. சில்வர் நைட்ரேட் HNO_3, NH_4OH-இல் கரையும் Ag_3PO_4-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. PO_4^{---}-டன் பண்புகளில் ஒத்த AsO_4^{---} அயனி Ag^+-டன் சாக்லட் பழுப்புநிற Ag_3AsO_4-ஐ வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது என்பது நினைவிருக்கலாம்.

3. மக்னீசியா கலவை, $MgCl_2$, NH_4OH, NH_4Cl ஆகியவற்றைக்கொண்ட இக்கலவை $MgNH_4PO_4$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது.

$$HPO_4^{--} + NH_4OH + Mg^{++} = \downarrow MgNH_4PO_4 + H_2O$$

இவ்வினை பகுதி 22-இல் ஆராயப்பட்டுள்ளது. இதை PO_4^{---}-க்கு நுண்படிக ஆய்வு சோதனையாக பயன்படுத்தலாம். சோதிக்க வேண்டிய கரைசலுக்கு ஒரு சொட்டு NH_4OH, ஒரு சொட்டு NH_4Cl கரைசல்களையும் ஒரு சிறு $MgSO_4$ படிகத்தையும் சேர். தனிச் சிறப்புடைய $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ படிகங்கள் தோன்றுகின்றன (படம் 12, 13 பார்). கண்டறியத்தக்க குறைந்தபட்சம் $0{\cdot}01\ \mu g\ PO_4^{---}$. விளாவுதல் எல்லை 1:66000.

AsO_4^{---} அயனி இவற்றை ஒத்த படிகங்களை கொடுக்கிறது என்பதை நினைவுபடுத்து. AsO_4^{---}-க்கு மாறாக AsO_3^{---} மக்னீசியா கலவையுடன் வீழ்படிவை கொடுக்கிறது. செறிவு மிக அதிகமாயிருந்தால் வீழ்படிவு தோன்றலாம்.

4. அம்மோனியம் மாலிப்டேட் : HNO_3-இல் $(NH_4)_3MoO_4$-இன் கரைசல் பாஸ்பேட்டுகளுடன் தனிச்சிறப்பான மஞ்சள் நிற படிக வீழ்படிவாக அம்மோனியம் பாஸ்போ மாலிப்டேட்டை கொடுக்கிறது. இதன் வாய்பாடு* $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$. இவ்வினையின் சமன்பாடு:

$$PO_4^{---} + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{---} + 24H^+ \\ = \downarrow (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 10H_2O$$

AsO_4^{---} அயனி கொடுக்கும் வீழ்படிவைப்போல் அம்மோனியம் பாஸ்போ மாலிப்டேட் வீழ்படிவு மிகையான பாஸ்பேட்டில் கரைந்து அணைவு நேர் அயனிகளைக் கொடுக்கிறது. எனவே வினைப்பொருளை மிகவும் அதிகமாக எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். 2—3 மி லி. அம்மோனியம் மாலிப்டேட்டு கரைசலை 50—60°-க்கு சூடு செய்து அதில் $\frac{1}{5}$ கன அளவு பாஸ்பேட் கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். தேவைப்பட்டால் சிறிது நேரம் வைத்திரு.

---

* மிகவும் சரியாக, $(NH_4)_3(H_3O)_4[P(Mo_2O_7)_6]$

திண்ம NH_4NO_3 (NH_4^+ பொது அயனிகள் வீழ்படிவின் கரை திறனை குறைக்கிறது) வினையின் நுட்பத் தன்மையை அதிகரிக்கிறது.

SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, S^{--} அயனிகள் போன்ற ஒடுக்கிகள் Mo^{VI}-ஐ மாலிப்டினம் நீலமாக ($Mo_3O_8 \cdot x\, H_2O$) ஒடுக்குவதால் இவ்வினையில் குறுக்கிடுகின்றன. எனவே கரைசல் நீல நிறமாகிறது. குளோரைடுகள் அதிக அளவில் இருப்பதை தவிர்க்க வேண்டும். ஒடுக்கிகளை ஏற்றம் செய்யவும் ஓரளவு Cl^- அயனிகளை நீக்கவும் மேலே விவரித்துள்ளபடி சோதனை செய்யுமுன்பு **1—2 மி.லி.** அறிய வேண்டிய கரைசலை **2—3 மி.லி.** அடர் HNO_3-டன் கொதிக்க வைக்க வேண்டும்.

5. பொட்டுச் சோதனை : அணைவுச் சேர்மங்களை ஆராய்வதில் குறிப்பிட்டுள்ளபடி, AsO_4^{---} அல்லது PO_4^{---} அயனிகளுடன் உண்டாகும் அணைவுகளில் ஆறிணை திறன் மாலிப்டினம் மிகுந்த வினைத்திறனுடனும் எளிய மாலிப்டேட்டுகளால் ஏற்றமடையாத பொருள்களை ஏற்றம் செய்யக்கூடியதாகவும் உள்ளது. பென்சிடீன், $C_{12}H_8(NH_2)_2$ போன்ற பொருள்கள் இதில் அடங்கும். இது நீல நிறச் சேர்மங்களாக ஏற்றமடைகிறது. இவ்வினையில் தோன்றும் மாலிப்டினம் நீலமும் நீல நிறமுள்ளது. இது முன்பே பல தடவை குறிப்பிடப்பட்டு உள்ளது. இதனுலும் ஒரு பாஸ்பேட் மூலக்கூறு $12MoO_3$ மூலக்கூறுகளை பிணைப்பதாலும் கிளர்வுறச் செய்வதாலும் என்ற காரணத்தினுலும் $(NH_4)_3 H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ பென்சிடீன் ஆகியவற்றிடை நிகழும் வினை நுட்பத் தன்மை வாய்ந்தது. இதை பின்வருமாறு நிகழ்த்துகிறோம். PO_4^{---}-க்கு சோதிக்க வேண்டிய ஒரு சொட்டு அமிலப்படுத்திய கரைசலை சாம்பலற்ற வடிதாள்மீது வைத்து ஒரு சொட்டு அம்மோனியம் மாலிப்டேட் கரைசலையும், ஒரு சொட்டு பென்சிடீன் கரைசலையும் சேர். கரைசலின் வினைத்திறனை குறைக்க தாளை அம்மோனியா ஆவியில் காட்டு. அல்லது பொட்டை ஒரு சொட்டு CH_3COONa-டன் வினைப்படுத்து. PO_4^{---} முன்னிலையில் நீல நிறம் உண்டாகிறது. PO_4^{---}-இன் செறிவைப் பொருத்து நீல நிறத்தின் செறிவு அமைகிறது.

இந்த சூழ்நிலையில் AsO_4^{---} அயனி வினைப்படுவதில்லை, ஏனென்றால் குளிர்ந்த நிலையில் $(NH_4)_3 H_4[As(Mo_2O_7)_6]$ தாமதமாக தோன்றுகிறது. இருப்பினும் SiO_3^{--} அயனி இதையொத்த (கரையக்கூடியதாக இருப்பினும்) உப்பை கொடுக்கிறது. கண்ணாடியிலுள்ள சிலிக்கேட்டுகள் கரைவதால் இந்த அயனி எப்போதும்

PO_4^{---}, AsO_4^{---}, AsO_3^{---} நேர் அயனிகளின் கலவைகளுடைய பகுப்பாய்வு

1. AsO_3^{---}-லிருந்து AsO_4^{---}, PO_4^{---}-ஐ பிரித்தல். சிறிது 2N NH_4Cl, NH_4OH-ஐயும் (திரவத்தில் அம்மோனியா மணம் வீசும்வரை) தொடர்ந்து மக்னீசியம் உப்புகரைசலையும் சேர். வீழ்படிவு தோன்ருவிட்டால் குழாயின் பக்கத்தை கண்ணுடித் தண்டால் சுறண்டி சிறிது நேரம் வைத்திரு. 15 நிமிடங்களுக்குப் பிறகு வீழ்படிவை வடிகட்டி சிறிது NH_4OH-ஐ கொண்ட நீரால் கழுவு (கரைதிறனை குறைக்க NH_4OH-ஐ சேர்.)

வடிநீர்: AsO_3^{---} (மற்ற நேர் அயனிகள்)	வீழ்படிவு: $MgNH_4AsO_4$, $MgNH_4PO_4$ மற்ற மக்னீசியம் உப்புகள்**
2. AsO_3^{---}-க்கு சோதனை. 2N HClஆல் அமிலப்படுத்தி, சூடு செய்து, H_2S–ஐ செலுத்து. As_2S_3 வீழ்படிவு* துரிதமாக தோன்றுகிறது. இதன் நிறம் மஞ்சள். இது NH_4OH-இல் கரைகிறது, அமிலத்தால் மீண்டும் வீழ்படிவடைகிறது. இப்படி இருந்து AsO_3^{---} உள்ளதென்று பொருள்.	*3.* AsO_4^{---}, PO_4^{---}-க்கு சோதனை செய். வீழ்படிவை 2N அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைத்து AsO_4^{---}, PO_4^{---}-க்கு தனித் தனியாக சோதனை செய். (அ) AsO_4^{---}, கரைசலின் ஒரு பகுதியை சம கன அளவு அடர் HCl-ஆல் (ஒ. அ. 1·19). அமிலப்படுத்தி ஒருசில சொட்டுகள் KI கரைசலை*** சேர். இத்துடன் 1—2 மி.லி. பென்சீனை C_6H_6 சேர். பென்சீன் அடுக்கில் கறுஞ்சிவப்பு நிறம் தோன்றிஞல் (குலுக்கும்போது) AsO_4^{---}**** அயனிகள் உள்ளதென்று பொருள். (ஆ) PO_4^{---}. டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் $(NH_4)_2MoO_4$-டன் PO_4^{---}-க்கு பொட்டுச் சோதனை செய். (பகுதி 92, 5). AsO_4^{---} இல்லாதபோது HNO_3 முன்னிலையில் அம்மோனியம் மாலிப்டேட் சோதனையால் PO_4^{---}-ஐ கண்டறியலாம்.

* As_2S_3 மெதுவாக வீழ்படிவடையக் காரணம் AsO_3^{---}, $MgNH_4AsO_4$-ஆக முழுமையாக வீழ்படிவடையாதிருப்பதாயிருக்கலாம் (AsO_4^{---}, AsO_3^{---}-ஆக தாமதித்து ஒடுக்கமடைந்து ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் தொடர்ந்து வீழ்படிவடைகிறது)

** அறிய வேண்டிய கரைசலிலுள்ள மற்ற நேர் அயனிகள் இருப்பதால் தோன்றுவது.

*** KI கரைசலில் KIO_3 இருக்கக்கூடாது.

**** ஆக்சிஜனேற்றிகளின் (NO_2^{-}, ClO_4^{-}) முன்னிலையில் இச்சோதனை நம்பத்தகுந்ததல்ல. இவைகள் $MgNH_4AsO_4$, $MgNH_4PO_4$-டன் சக வீழ்படிவடையலாம். அத்தகைய தறுவாய்களில் கரைசலின் ஒரு பகுதியை சம கன அளவு அடர் HCl-ஆல் அமிலப்படுத்தி H_2S-ஐ செலுத்து. As_2S_5 மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக தோன்றிஞல் AsO_4^{---} உள்ளதென்று பொருள்.

சிறிதளவு இருக்கும். எனவே டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் இச் சோதனையைச் செய்வது நல்லது. இது சிலிக்கோ, ஆர்சினோ மாலிப்டேட்டுகள் உண்டாவதைத் தடுக்கிறது. ஏனெனில், இது மாலிப்டிக் அமிலத்துடன் நிலைத்தன்மை மிகுந்த அணைவுகளைக் கொடுக்கிறது. மாறாக டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையிலும் பாஸ்போமாலிப்டிக் அமிலம் தோன்றுகிறது.

PO_4^{---}-க்கு சோதனை மேலே விவரித்துள்ளபடி செய்யப்படுகிறது. ஆனால் இங்கு டார்ட்டாரிக் அமிலத்தைக் கொண்ட அம்மோனியம் மாலிப்டேட் கரைசல் வினைப்பொருளாக இல்லை. CH_3COONa-ஐச் சேர்க்கும் முன்பு (அல்லது NH_3 வாயுவுடன் வினைப்படுத்துதல்) வினைவேகத்தைத் தூண்ட சூடான கம்பி வலைமீது பொட்டைக் காட்டுவது நல்லது. இச் சோதனை 1·5 μg PO_4^{---}ஐ அதைப்போல் 500 மடங்கு சிலிசிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் கண்டறிகிறது.

6. PO_4^{---}, AsO_4^{---}, As^{---} அயனிகள் ஒன்றாகக் கலந்துள்ளபோது கண்டறிவது அட்டவணை 29-ல் காட்டியபடி செய்யப்படுகிறது.

93. போரேட் அயனிகளின் $B_4O_7^{--}$, BO_2^{-} வினைகளைக் கண்டறிதல்

தனி போரிக் (ஆர்த்தோபோரிக்) அமிலம், H_3BO_3 வெண்ணிறப் படிகத் திண்மம், நன்கு எளிதில் நீரில் கரைகிறது. மிகவும் வீரியமற்ற அமிலங்களில் இதுவும் ஒன்று. இருப்பினும், போரிக் அமிலத்தின் உப்புகள் (போரேட்டுகள்) மெட்டாபோரிக் அமிலம் HBO_2 அல்லது டெட்ர போரிக் அமிலத்திற்கு, $H_2B_4O_7$ இணையாயுள்ளன, H_3BO_3-க்கு அல்ல.

கார உலோகங்களின் போரேட்டுகள்தான் நீரில் கரைகின்றன. மிகவும் முக்கியமானது போரக்சு எனப்படும் சோடியம் டெட்ரபோரேட் $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. மிகவும் வீரியமற்ற அமிலத்தின் உப்புகளான எல்லாக் கரையும் போரேட்டுகளும் மிகுதியாக நீராற்பகுப்படைகின்றன. எனவே, இவைகளின் நீர்க்கரைசல்கள் காரத் தன்மையுடனுள்ளன. நீரில் கரையாத போரேட்டுகள் அமிலங்களில் கரைகின்றன. போரேட்டுகளின் கரைசல்கள் நிறமற்றவை.

1. பேரியம் குளோரைடு மிகுதியாக விளாவப்படாத $Na_2B_4O_7$ கரைசல்களுடன் பேரியம் மெட்டாபோரேட்டை, $Ba(BO_2)_2$ வெண்ணிற வீழ்படிவாகக் கொடுக்கிறது. இது தோன்றுவதைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம் :

$$B_4O_7^{--}+3H_2O \rightleftharpoons 2BO_2^{-}+2H_3BO_3$$
$$Ba^{++}+2BO_2^{-} \rightleftharpoons Ba(BO_2)_2$$
$$B_4O_7^{--}+Ba^{++}+3H_2O \rightleftharpoons \downarrow Ba(BO_2)_2+2H_3BO_3$$

2. சில்வர் நைட்ரேட் HNO_3, NH_4OH ஆகியவற்றில் கரையும் $AgBO_2$ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாகக் கொடுக்கிறது :

$$B_4O_7^{--}+2Ag^{+}+3H_2O = \downarrow 2AgBO_2+2H_3BO_3$$

3. மஞ்சள் தாள் சோதனை* : அமிலப்படுத்திய போரேட் கரைசலில் மஞ்சள் தாள் துண்டு ஒன்றை நனைத்து உலர்த்து. தாள் செம்பழுப்பு நிறமாகிறது. காரங்கள் இந் நிறத்தைக் கரும்பச்சையாக அல்லது (கரைசல்கள் மிகவும் நீர்த்ததாயிருந்தால்) கருஞ்சிவப்பாக மாற்றுகிறது. இது மிகவும் தனிச்சிறப்புடைய சோதனை.

4. சுடர் சோதனை : ஆவியாகும் போரன் சேர்மங்கள் எரிகருவியின் சுடரைப் பச்சையாக்குகின்றன. போரேட்டுகள் எளிதில் ஆவியாகாதிருப்பதால் பின்வரும் முறைகள் ஒன்றினால் இச் சோதனை செய்யப்படுகிறது.

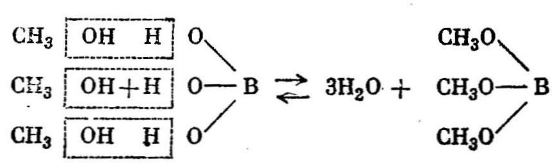
(அ) $Na_2Ba_4O_7.10\ H_2O$ போன்ற போரன் சேர்மத்தைச் சிறிதளவு ஒரு கண்ணாடி அகலில் அல்லது மூசையின் மூடியில் எடுத்துக்கொண்டு தூள் செய்யப்பட்ட CaF_2-உடன் கலந்து சில சொட்டுகள் H_2SO_4உடன் ஈரமாக்கு. இப்போது உண்டாகும் போரனுடைய சேர்மம் BF_3 எளிதில் ஆவியாவது. எனவே, சிறிது கலவையைக் கண்ணாடித் தண்டால் எடுத்துச் சுடரின் அருகில் வைத்தால் (சுடரைத் தொடாமல்) சிறிது நேரத்திற்குப் பின் சுடரின் முனை பச்சையாகிறது.

(ஆ) $Na_2B_4O_7$ கரைசலை** ஒரு மூசையில் உலரும் வரை ஆவியாக்கு. 1 மி.லி. அடர் H_2SO_4-ஐச் சேர்த்துத் தொடர்ந்து

* சாம்பலற்ற வடிதாள் துண்டுகளை மஞ்சள் சாறில் செறிவித்து இருட்டான இடத்தில் காற்றில் உலர்த்தி தயாரிப்பது மஞ்சள் தாளாகும்.

** தனி H_3BO_3 கொதிநீரில் ஆவியாவதால் அமில போரேட் கரைசல்களை ஆவியாக்கக்கூடாது. அத்தகைய கரைசல்களை முதலில் NaOH-ஐச் சேர்த்துக் காரமாக்க வேண்டும்.

1–2 மி.லி. (அதிகமாக அல்ல) ஆல்கஹாலைச் (மெத்தில் ஆல்கஹால் சிறந்தது) சேர்த்துக் கலவையை எரிய வை. ஆல்கஹால் தனிச் சிறப்பான பச்சை நிற முனையுள்ள சுடருடன் எரிகிறது. இவ் வினை பின்வருமாறு விளக்கப்படுகிறது. ஆல்கஹால்கள் ஹைட்ரோகார்பன்களுடைய பெறுதிகள். ஹைட்ரோகார்பனுடைய ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்யப்படுவதால் ஆல்கஹால்கள் தோன்றுகின்றன. சான்றாக, மெத்தில் ஆல்கஹால் மீத்தேன், CH_4 எனப்படும் ஹைட்ரோகார்பனுடைய ஹைட்ராக்சில் பெறுதி. இதன் வாய்பாடு CH_3OH. சாதாரண ஆல்கஹால் (எத்தில் ஆல்கஹால்), C_2H_5OH ஈத்தேன் எனப்படும் C_2H_6 ஹைட்ரோகார்பனுடைய பெறுதி. ஆல்கஹால்களுடைய தனிச் சிறப்பான ஒரு வினை அமிலங்களுடன் எஸ்டர்களை கொடுப்பதாகும். அமில ஹைட்ரஜன் அணுக்களை CH_3, C_2H_5 போன்ற ஹைட்ரோ கார்பன் தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்வதால் இச் சேர்மங்கள் உண்டாவதாகக் கருதலாம். தற்போது மெத்தில் போரேட், $B(OCH_3)_3$ எஸ்டர் தோன்றியுள்ளது. இது மிகவும் எளிதில் ஆவியாகும் சேர்மமாயிருப்பதால் சுடருக்குத் தனிச்சிறப்பான நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. இவ் வினையைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.



94. ஃபுளூரைடின், F^- வினைகள்

எளிதில் ஆவியாகும் 19·4°-ல் கொதிக்கும் திரவமான ஹைட்ரோஃபுளூரிக் அமிலத்தின், HF நேர் அயனிதான் F^- அயனி. இந்த அமிலம் நெடியுடையது, மிகுந்த நச்சுத் தன்மையுள்ளது. மற்ற ஹேலைடு அமிலங்களிலிருந்து இது மாறுபட்டுள்ளது. இது மிதமான திறனுள்ளது. இதன் தனிச்சிறப்பான பண்பு வேதி வினைப்பொருள்களால் F^- அயனிகள் F_2ஆக ஏற்றமடையாதிருப்பதுதான். ஏனென்றால் F_2 மிகவும் திறன் மிகுந்த ஏற்றியாயுள்ளது. மற்றொரு தனித்தன்மை சில்வர் ஃபுளூரைடு எளிதில் நீரில் கரைவதாகும். ஆனால் AgCl, AgBr, AgI ஆகியவை கிட்டத்தட்ட கரையாதவை.

கார உலோகங்கள் அம்மோனியம், அலுமினியம், டின், மெர்க்குரி ஆகியவற்றின் ஃபுளூரைடுகள் நீரில் கரைபவை.

காரமண் உலோகங்கள், லெட், காப்பர், சிங்க் ஆகியவற்றின் ஃபுளூரைடுகள் கரைவதில்லை.

ஃபுளூரைடுகள் நீர்க் கரைசலில் கிட்டத்தட்ட நடுநிலையாயுள்ளன. F^- அயனி நிறமற்றது.

1. **பேரியம் குளோரைடு,** F^- அயனியுடன் BaF_2ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாகக் கொடுக்கிறது. இவ் வீழ்படிவு மிகையான கனிம அமிலங்களிலும் அம்மோனியம் உப்புகளிலும் கரைகிறது.

2. **கால்சியம் குளோரைடு** வெண்ணிற வீழ்படிவைக் கொடுக்கிறது. இது கனிம அமிலங்களில் எளிதில் கரைவதில்லை, அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரையாது.

3. **சில்வர் நைட்ரேட்:** F^- அயனியுடன் வீழ்படிவைக் கொடுப்பதில்லை.

4. **SiF_4 தோன்றுதல்:** HF-இன் தனித்தன்மையான பண்பு SiO_2, சிலிக்கேட்டுகள் ஆகியவற்றுடன் சிலிக்கன் ஃபுளூரைடு SiF_4 வாயுவைக் கொடுப்பதாகும்.

ஓர் உலர்ந்த சோதனைக்குழாயில் சிறிதளவு திண்ம ஃபுளூரைடை (சான்றாக CaF_2) எடுத்துக்கொண்டு ஒரு சில சொட்டுகள் அடர் H_2SO_4-டன் வினைப்படுத்து. ஒரு கம்பி வளையத்தில் ஒரு சொட்டு நீரை எடுத்துச் சோதனைக் குழாயினுள் சிறிது நேரம் வைத்திரு. நீர்ச் சொட்டு சிலிசிக் அமில வீழ்படிவு தோன்றுவதால் கலங்கலடைகிறது. புளூரைடு H_2SO_4-டன் பின்வருமாறு வினைப்படுகிறது.

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF \uparrow$$

இவ்வினையில் தோன்றும் ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடு சோதனைக் குழாயின் சுவர்களிலுள்ள சிலிக்கேட்டுகளுடன் வினைப்பட்டு சிலிக்கன் ஃபுளூரைடு, SiF_4 வாயுவைக் கொடுக்கிறது. சாதாரணக் கண்ணாடியின் தோராயமான இயைபு பின்வரும் வாய்பாட்டை $NaSiO_3 . CaSiO_3 . 4\ SiO_2$ ஒத்துள்ளது. எனவே, இவ் வினையைப் பின்வரும் சமன்பாட்டால்* அறியலாம்.

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 \uparrow + 2H_2O$$

* SiF_4 மட்டுமல்லாமல் சோடியம், கால்சியம் ஆகியவற்றின் ஃபுளூவோசிலிகேட்டுகளும் Na_2SiF_6, $CaSiF_6$ தோன்றுகின்றன.

முடிவில் SiF_4 கம்பிவலேயத்திலுள்ள நீருடன் விளைப்பட்டு ஆர்த்தோ சிலிசிக் அமிலத்தை H_4SiO_4 கட்டிக் கூழாகக் கொடுக்கிறது :

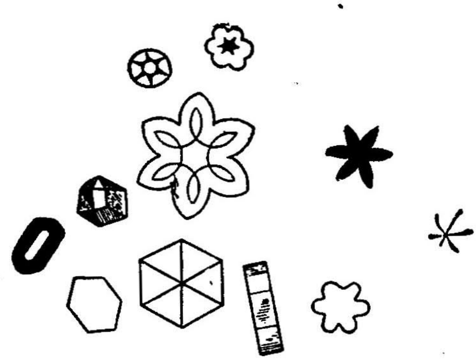
$$SiF_4 + 4H_2O = \downarrow H_4SiO_4 + 4HF$$

ஆர்த்தோசிலிசிக் அமிலம் தோன்றுவதால் நீர்ச் சொட்டு கலங்கல் அடைகிறது. இது F^- அயனிக்கான மிகவும் தனிச் சிறப்புப் சோதனை.

கரைசலிலுள்ள F^-ஐ இம்முறையால் கண்டறிய, கரைசலே உலரும் வரை ஆவியாக்கவேண்டும். மற்ருெரு முறையில் CH_3COOH முன்னிலையில் $CaCl_2$-ஐச் சேர்த்து F^--ஐ வீழ்படிவடையச் செய்து, CaF_2ஐ வடிகட்டி நன்கு உலர்த்தி மேலே விவரித்துள்ளபடி F^--க்குச் சோதனை செய்யவேண்டும்.

5. பொட்டுச் சோதனை : ஒரு சொட்டு அலிசரின் கரைசலே ஜிர்க்கொனேல் நைட்ரேட் $ZrO(NO_3)_2$ போன்ற ஜிர்க்கோனியம் உப்புக் கரைசலின் ஒரு சொட்டோடு சேர்த்தால் கருஞ்சிவப்பு (Violet) நிற ஜிர்க்கோனியம் அலிசரின் சாயம் தோன்றுகிறது.

பிறகு சிறிது ஃபுளுரைடைக் கலவைக்குச் சேர்த்தால் ஜிர்க்கோனியம் அயனிகள் மிகவும் நிலேத்தன்மையுள்ள அணைவு



படம் 44. $Na_2[SiF_6]$-ன் படிகங்கள்.

$[ZrF_6]^{--}$ உண்டாகிறது. ஜிர்க்கோனியம் அலிசரின் சாயத்தின் கருஞ்சிவப்பு (Violet) நிறம் மறைந்து அலிசரினுடைய* பச்சை

* அலிசரினுடைய வாய்பாடு பக்கம் 374-ல் தரப்பட்டுள்ளது.

யான மஞ்சள் நிறம் தோன்றுகிறது. இவ்வினையைப் பின்வருமாறு விளக்கமாகக் குறிப்பிடலாம்.

$$Zr\text{ - அலிசரின்} + 6F^{-} \rightleftharpoons [ZrF_6]^{--} + \text{அலிசரின்}$$

(கருஞ்சிவப்பு சாயம்) (பச்சையான மஞ்சள்)

பாஸ்ஃபேட்டுகளும் ஆக்சலேட்டுகளும் குறுக்கிடுகின்றன.

6. நுண்படிக ஆய்வுச் சோதனை : HCl-ஆல் அமிலப்படுத்திய கரைசலின் ஒரு சொட்டுக்குச் சிறிதளவு திண்ம சிலிசிக் அமிலத்தையும் NaCl-ன் ஒரு படிகத்தையும் சேர். சோடியம் ஃபுளூவோ சிலிக்கேட், Na_2SiF_6 படிகங்கள் தோன்றுகின்றன (படம் 44). இவை இளஞ்சிவப்பு நிறமாயுள்ளன. கண்டறியத் தக்க குறைந்தபட்சம் 0.4 μg F^{-}. விளாவுதல் எல்லை 1:2500.

95. சிலிக்கேட்டின், SiO_3^{--} வினைகள்

சிலிக்கேட்டுகள் எனப்படும் பல விதமான சிலிக்கன் சேர்மங்கள் இயற்கையில் காணப்படுகின்றன; சிலவற்றைச் செயற்கையாகத் தயாரிக்கலாம். இவைகள் பல்வேறு சிலிசிக் அமிலங்களின் உப்புகளாகும். அவைகள் பின்வருமாறு : மெட்டா சிலிசிக் அமிலம் H_2SiO_3, ஆர்த்தோ சிலிசிக் அமிலம் H_4SiO_4, பாலி சிலிசிக் அமிலங்கள் $H_4Si_3O_8$, $H_2Si_2O_5$, $H_2Si_3O_7$ முதலியன. இவைகளின் இயைபை $m SiO_2 . n H_2O$ என்ற வாய்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

பெரும்பாலான சிலிசிக் அமிலங்களைத் தூய்மையான நிலையில் தயாரிக்க முடியாது. இந்த அமிலங்கள் இருப்பதை அவைகளை ஒத்த உப்புகளிலிருந்து ஊகிக்கலாம். கார உலோகங்களின் சிலிக்கேட்டுகள் Na_2SiO_3, K_2SiO_3 மட்டுந்தான் நீரில் கரையும். இவைகள் நீர்க் கண்ணாடிகள் (water glasses) எனப்படும். இந்தச் சேர்மங்களின் 0.1 *N* நீர்க் கரைசல்கள் நீராற்பகுப்பின் காரணமாகக் காரத்தன்மையுடனுள்ளன ($pH > 12$). சில கரையும் சிலிக்கேட்டுகள் கனிம அமிலங்களால் சிதைக்கப்படுகின்றன; சிலிசிக் அமிலங்கள் தோன்றுகின்றன; மற்றவைகள் சிதைக்கப்படுவதில்லை. அமிலங்களால் சிதைக்கப்படாத கரையாத சிலிக்கேட்டுகளை Na_2CO_3, K_2CO_3 கலவையுடன் உருக்கினால் கரைகின்றன. இச் செயல்முறையின்போது கரையும் கார உலோக சிலிக்கேட்டுகள் தோன்றுகின்றன.

சிலிக்கேட்டுக் கரைசல்கள் நிறமற்றவை.

1. பேரியம் குளோரைடு SiO_3^{--}-டன் $BaSiO_3$-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாகக் கொடுக்கிறது. இவ் வீழ்படிவை அமிலங்கள் சிதைத்துப் பல்வேறு சிலிசிக் அமிலங்கள் அடங்கிய கலவையைக் கொழகொழப்பான வீழ்படிவாகக் கொடுக்கின்றன.

2. சில்வர் நைட்ரேட் சிலிக்கேட் கரைசல்களுடன் Ag_2SiO_3-ஐ மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாகக் கொடுக்கிறது. இவ் வீழ்படிவு HNO_3 கரைகிறது:

$$SiO_3^{--} + 2Ag^+ = \downarrow Ag_2SiO_3.$$

3 நீர்த்த அமிலங்கள், மிகவும் நீர்த்ததாயில்லாத சிலிக்கேட் கரைசல்களுடன் சிலிசிக் அமிலங்களைக் கொண்ட வெண்மையான கொழகொழப்பான வீழ்படிவைக் (தட்டிக்கூழ்) கொடுக்கின்றன. சிலவேளைகளில் சோதனைக் குழாயிலுள்ள கலவை முழுவதும் கட்டிக்கூழ் ஆகிறது. குறிப்பாக நீர்த்த சிலிக்கேட் கரைசல் களுக்கு மிகையான அமிலத்தை வேகமாகச் சேர்த்தால் வீழ்படிவு உடனே உண்டாவதில்லை; நீண்ட நேரத்திற்கு உண்டாகாமல் இருக்கலாம். சிலிசிக் அமிலங்கள் அப்போது கூழ்மக் கரைசலாக இருக்கும். கட்டிக் கூழ் உண்டாகும்போதும் கூழ்மக் கரைசல் ஓரளவு உண்டாகிறது. எனவே, மற்ற அமிலங்களால் சிலிசிக் அமிலங்கள் வீழ்படிவடைவது அரைகுறையாக இருக்கலாம்.

சிலிசிக் அமிலங்களை முழுமையாகப் பிரிக்க, கரைசல் உலரும் வரை பல தடவை அடர் HClஉடன் ஆவியாக்கப்படுகிறது. இதனால் சிலிசிக் அமிலங்கள் கரையாததாகின்றன.எனவே அமிலப் படுத்திய நீருடன் கசடை வினைப்படுத்திய பின் அவைகளை வடிகட்டிக் பிரிக்கலாம்.

4. அம்மோனியம் உப்புகள் அமிலங்களைவிட முழுமையாக சிலிக்கேட் கரைசல்களிலிருந்து சிலிசிக் அமிலத்தை வீழ்படி வடையச் செய்கின்றன. அம்மோனியம் உப்பின் NH_4^+ அயனி களால் OH^- அயனிகள் நீக்கப்படுவதால் சிலிக்கேட்டின் நீராற் பகுப்புச் சமநிலை கலைக்கப்படுகிறது.இதனால் இவ் வினை நிகழ்கிறது:

$$SiO_3^{--} + 2H_2O = H_2SiO_3 + 2OH^-$$
$$2OH^- + 2NH_4^+ = 2NH_4OH$$
$$SiO_3^{--} + 2H_2O + 2NH_4^+ = \downarrow H_2SiO_3 + 2NH_4OH$$

குளிர்ந்த நிலையில் வீழ்படிவு உண்டாகவில்லையென்றால் கரைசலை நீர்த்தொட்டிமீது வைத்துப் பல நிமிடங்களுக்கு, சூடு செய்யவேண்டும்.

அலுமினேட்டுகளை NH_4Clஉடன் சூடு செய்யும்போது தோற்றத்தில் சிலிசிக் அமிலங்களை ஒத்த $Al(OH)_3$ வீழ்படிவடைகிறது என்பதை நினைவில் கொள்ள வேண்டும். (பக்கம் 370 பார்க்க.) இதையொத்த டின், ஆன்டிமனி சேர்மங்களிலிருந்து இதே முறையில் NH_4Cl ஹைட்ராக்சைடுகளை வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. எனவே, SiO_3^{--}ஐ உறுதிப்படுத்தும் சோதனையைச் செய்வது சிறந்தது. கரைசலின் ஒரு பகுதியை ஆவியாக்கி உலர்ந்த கசடை வடிதாளுக்கு மாற்றி அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைத்த *0.5%* மெத்திலீன் நீல சாயக் கரைசலைச் சேர். கசடைக் குளிர்ந்த நீரால் கழுவு. சிலிக்கேட் இருந்தால் சாயத்தால் நீல நிறமடைந்த சிலிசிக் அமிலத்தின் கொழகொழப்பான வீழ்படிவு வடிதாள்மீது இருக்கும்.

5. நுண்படிக ஆய்வுச் சோதனை : பேரஃபின் மெழுகு பூசப் பட்ட கண்ணுடித் தட்டின்மீது (அல்லது பால்மம் நீக்கப்பட்ட புகைப்படத் தட்டின்மீது) பொருளின் ஒரு சிறு படிகத்தை ஹைட்ரோஃபுளூரிக் அமிலத்தில் கரை (அல்லது HCl-ல் கரைத்த NH_4F கரைசலுடன் வினைப்படுத்து). $NaCl$-இன் ஒரு சிறு படிகத்தைக் கரைசலுடன் சேர். சிலிக்கன் முன்னிலையில் $Na_2[SiF_6]$-இன் படிகங்கள் (படம் *44*) தோன்றுகின்றன. கண்டறியத்தக்க குறைந்தபட்சம் *0.05* μg Si. விளாவுதல் எல்லை *1:20000*.

96. ஆக்சலேட்டின் வினைகள், $C_2O_4^{--}$

ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் $H_2C_2O_4$ நேர் அயனிதான் ஆக்சலேட் அயனி. இதன் அமைப்பு வாய்பாடு

$$\begin{array}{c} HO-C=O \\ | \\ HO-C=O \end{array}$$

தனி ஆக்சாலிக் அமிலம் வெண்ணிறப் பொருள், இரண்டு படிக நீர் மூலக்கூறுகளைக் கொண்டது. இது நீரில் எளிதில் கரைகிறது. மிதமான திறனுள்ள இரு காரத்துவ அமிலம். மிதமாகச் சூடு செய்யும்போது எளிதில் பதங்கமடைகிறது. நன்கு சூடுசெய்தால் H_2O, CO_2, COஆகச் சிதைகிறது. கார உலோகங்கள், மக்னீசியம் ஆகியவற்றின் ஆக்சாலிக் அமில உப்புகள்தான் (ஆக்சலேட்டுகள்) கரைகின்றன. மற்றவைகளெல்லாம் நீரில் சுமாராகக் கரைகின்றன; ஆனல், கனிம அமிலங்களில் நன்கு கரைகின்றன.

ஆக்சாலிக் அமிலம் Cr^{+++}, Fe^{+++}, Ni^{++} எதிர் அயனிகளுடனும் மற்றச் சில அயனிகளுடனும் $[Cr(C_2O_4)_3]^{---}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{---}$, $[Ni(C_2O_4)_3]^{==}$ போன்ற அணைவு அயனிகளைக் கொடுக்கிறது.

$C_2O_4^{--}$ நேர் அயனி நிறமற்றது.

1. பேரியம் குளோரைடு $C_2O_4^{--}$ உடன் BaC_2O_4-ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாகக் கொடுக்கிறது. இவ் வீழ்படிவு கனிம அமிலங்களிலும் அசிட்டிக் அமிலத்திலும் (கொதிக்கும்போது) கரைகிறது.

2. சில்வர் நைட்ரேட் தயிர்போன்ற வெண்ணிற வீழ்படிவாக $Ag_2C_2O_4$-ஐக் கொடுக்கிறது. இவ் வீழ்படிவு HNO_3, NH_4OH ஆகியவற்றில் கரைகிறது.

3. கால்சியம் உப்புகள் (Ca^{++} அயனி) $C_2O_4^{--}$ அயனியுடன் CaC_2O_4ஐ வெண்ணிற வீழ்படிவாகக் கொடுக்கின்றன. இவ் வீழ்படிவு கனிம அமிலங்களில் கரைகிறது; ஆனால், அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைவதில்லை. CaC_2O_4 மற்ற நேர் அயனிகளின் கால்சியம் உப்புகளிலிருந்து அசிட்டிக் அமிலத்துடன் நிகழும் வினையில் மாறுபட்டுள்ளது. இங்கு CaF_2 விதிவிலக்கு. (மேலும் $CaSO_4$, SO_4^{--} செறிவு அதிகமாயுள்ளபோது இது தோன்றுகிறது.)

4. பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டு, $KMnO_4$ அமிலக் கரைசலில் $C_2O_4^{--}$ஐ CO_2 ஆக ஏற்றம் செய்கிறது.

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{--} + 16H^+ = 2Mn^{++} + 8H_2O + 10CO_2 \uparrow$$

கரைசல் 70—80°-க்குச் சூடு செய்யப்படுகிறது. சூடு செய்யப்பட்ட அமிலக் கரைசலுக்குப் பெர்மாங்கனேட்டைச் சொட்டுச் சொட்டாகச் சேர்த்தால் நிற நீக்கம் ஏற்படுகிறது. இதைக் கொண்டு வினை நிகழ்கிறது என்றறியலாம். வழக்கமாக நிறநீக்கம் தாமதிக்கப்படுகிறது. 1—2 சொட்டுகள் $MnSO_4$ கரைசலைச் சேர்த்தால் வினைவேகமாற்ற முறையில் இவ் வினை தூண்டப்படுகிறது (பக்கம் 480). சல்பைடுகள், சல்ஃபைட்டுகள், தயோசல்ஃபேட்டுகள், நைட்ரைட்டுகள் போன்ற மற்ற ஒடுக்கிகளும் $KMnO_4$-ன் நிறத்தை நீக்குகின்றன (ஒடுக்கம்). எனவே, சோதனைச் செய்யுமுன்பு அசிட்டிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் $C_2O_4^{--}$ஐ $CaCl_2$ஆல் வீழ்படிவடையச் செய்து மற்ற ஒடுக்கிகளிலிருந்து பிரிக்க வேண்டும்.

சோதனையைப் பின்வருமாறு செய். ஒரு சோதனைக் குழாயில் ஒருசில மி.லி. கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு NaOHஆல் இலேசாகக் காரத்தன்மை உடையதாக்கு. இதனால் CaC_2O_4 வீழ்படிவடைவதைத் தடுக்கக்கூடிய திறன்மிக்க அமிலங்கள் இருந்தால் நடுநிலைப் படுத்தப்படும். இப்போது pH = 4–5 ஆவதற்கு அசிட்டிக் அமிலத்தைச் சேர். மிகையான $CaCl_2$ கரைசலைச் சேர்த்து சில நிமிடங்கள் சூடு செய். வீழ்படிவடைந்த கால்சியம் உப்புகளை மையம் விட்டகலும் முறையில் (centrifuge) பிரித்தெடுத்துச் சூடான நீரினால் நன்கு கழுவு (ஒடுக்கிகளைக் கொண்ட கசடுடன் உள்ள கரைசலை நீக்க). இதை $2N\ H_2SO_4$உடன் சூடு செய். கசடை வடிகட்டி, வடிநீருக்கு ஒரு சொட்டு $MnSO_4$ஐச் சேர்த்து நீர்த் தொட்டிமீது வைத்துச் சூடுசெய்து *0.01 N* பெர்மாங்கனேட் கரைசலைச் சொட்டுச் சொட்டாகச் சேர். நிறம் மங்குவது $C_2O_4^{--}$ இருப்பதைக் குறிக்கிறது. காரக் கரைசலில் பெர்மாங்கனேட்டால் $C_2O_4^{--}$ ஏற்றமடைவது தாமதமாகிறது. எனவே, நிறம் மறையாவிட்டால் $C_2O_4^{--}$ இல்லை என்பது பொருளன்று.

5. அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலம் ஆக்சாலிக் அமிலத்திலிருந்து சூடான நிலையில் நீரைக் கவர்கிறது; CO_2-ம் CO-ம் சம கன அளவில் வெளிப்படுகின்றன. பற்ற வைத்தால் CO நீல நிறச் சுடருடன் எரிகிறது. இதன் சமன்பாடு:

$$H_2C_2O_4 = H_2O + CO_2\uparrow + CO\uparrow$$

6. **ரிசார்சினால், $C_6H_4(OH)_2$.** இதை, இதைப்போல் *100* மடங்கு எடையுள்ள அடர் H_2SO_4-ல் கரைத்து உலர்ந்த ஆக்சலேட்டுகளுடன் SO_3 புகை தோன்றும் வரை சூடு செய்தால் நீல நிறம் தோன்றுகிறது.

7. **நன்கு சூடு செய்தால்,** ஆக்சலேட்டுகள் கருகிச் சிதைகின்றன. கார உலோகங்கள், பேரியம் ஆகியவற்றின் ஆக்சலேட்டுகள் சிதைந்து கார்பனேட்டுகளையும், கார்பன் மானாக்சைடையும் கொடுக்கின்றன. சான்றாக,

$$Na_2C_2O_4 = Na_2CO_3 + CO\uparrow$$

இரும்பு, நிக்கல், கோபால்ட், காப்பர், உயர் உலோகங்கள் ஆகியவற்றின் ஆக்சலேட்டுகளைச் சூடு செய்தால் தனி உலோகங்கள் கிடைக்கின்றன. மற்ற ஆக்சலேட்டுகள் எல்லாம் சிதைந்து ஆக்சைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

ஆக்சலேட்டுகள் பல எதிர் அயனிகளுடன் அணைவுகளைக் கொடுப்பதால் பகுப்பாய்வின்போது அந்த எதிர் அயனிகளைத் தவற விடவேண்டியிருக்கும். எனவே, எதிர் அயனிகளுக்கு சோதனை செய்யுமுன்பு ஆக்சலேட்டுகளை நீக்கவேண்டும். காற்றில் திண்மப் பொருளைச் சூடு செய்து அல்லது அடர் சல்ஃபூரிக், நைட்ரிக் அமிலங்களின் கலவையுடன் SO_3 புகை தோன்றும்வரை சூடுசெய்து ஆக்சலேட்டை நீக்கலாம். இச் செய்முறையைப் பல தடவை செய்யவேண்டும். கசடு ஆக்சலேட்டுக்கு எதிர் சோதனை காட்டும் வரை இச் செய்முறையை பல முறை திரும்பத் திரும்பச் செய்ய வேண்டும். எனவே, இவ் வினையின்போது Ba^{++}, Sr^{++}, Pb^{++} ஓரளவு Ca^{++} சுமாராகக் கரையும் சல்ஃபேட்டுகளாக மாற்றப்படுகின்றன. இவைகளைக் கரைத்து மேலே விவரித்துள்ளபடி பகுப்பாயப்படுகின்றன.

தொகுதி இரண்டு நேர் அயனிகள்

தொகுதி இரண்டில் Cl^- (குளோரைடு), Br^- (புரோமைடு), I^- (அயோடைடு), S^{--} (சல்ஃபைடு), CNS^- (தயோசயனேட்), $[Fe(CN)_6]^{==}$ ஃபெரோசயனைடு, $Fe(CN)_6]^{---}$ (ஃபெரிசயனைடு) மற்றும் சில நேர் அயனிகள் அடங்கும். இந்த அயனிகள் நைட்ரிக் அமிலக் கரைசலில் Ag^+ அயனிகளால் வீழ்படிவடைகின்றன. ஏனென்றால், இவைகளின் சில்வர் உப்புகள் நீர்த்த HNO_3-ல் கரைவதில்லை.*

தொகுதி II நேர் அயனிகளுக்கு மாறாகத் தொகுதி III நேர் அயனிகள் SO_4^{--}, F^- ஆகியவற்றின் சில்வர் உப்புகள் நீரில் கரைகின்றன. எஞ்சியுள்ள தொகுதி I நேர் அயனிகளின் சில்வர் உப்புகள் நீர்த்த HNO_3-ல் கரைகின்றன.

எனவே, நேர் அயனி தொகுதி II-க்கு வினைப்பொருள் நீர்த்த HNO_3ஐக் கொண்ட $AgNO_3$.

நைட்ரிக் அமிலம் S^{--} அயனிகளை சல்ஃபராக (அல்லது SO_4^{--}ஆகக்கூட) ஏற்றம் செய்கிறது. ஆகையால், தொகுதி II நேர் அயனிகள் உள்ளனவா என்று கண்டறிய தொகுதி வினைப் பொருளைப் பயன்படுத்தும்போது நைட்ரிக் அமிலத்தை சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலுடன்தான் சேர்க்கவேண்டும்; அறிய வேண்டிய கரைசலுக்கு அல்ல.

* Ag_2S, சில்வர் சல்ஃபைடு சூடான நிலையில் HNO_3-ல் கரைகிறது.

தொகுதி II நேர் அயனிகளின் பேரியம் உப்புகள் நீரில் கரைகின்றன. ஆகவே, தொகுதி I நேர் அயனிகளுக்கு மாருகத் தொகுதி II நேர் அயனிகள் $BaCl_2$ஆல் வீழ்படிவடைவதில்லே. தொகுதி II நேர் அயனிகள் நீர்க் கரைசலில் நிறமற்றவை ($[Fe(CN)_6]^{==}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$ நீங்கலாக).

97. குளோரைடின், Cl^- விளேகள்

ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின், HCl நேர் அயனிதான் குளோரைடு. ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயுவின் நீர்க் கரைசல் தான் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம். இது வீரியமிக்க அமிலங்களில் ஒன்று. எனவே, வீரியமிக்க காரமும் HCl-ம் விளேப்பட்டு உண்டாகும் NaCl, $CaCl_2$ முதலிய உப்புகளின் கரைசல் நடுநிலேயாயுள்ளன. ஆனுல், HCl வீரியமற்ற காரங்களுடன் கொடுக்கும் உப்புகள் அமிலத்தன்மையுடனுள்ளன. இக்கருத்து புரோமைடுகள், அயோடைடுகள் ஆகியவற்றிற்கும் பொருந்தும். ஏனென்ருல் HBr, HI ஆகியவற்றின் திறன் HCl-ன் திறனுடன் சமமாயுள்ளது.

AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, பிஸ்மத், டின், ஆன்டிமனி ஆகியவற்றின் கார குளோரைடுகள் நீரில் சுமாராகக் கரைபவை. மற்றக் குளோரைடுகள் எளிதில் கரைகின்றன.

1. சில்வர் நைட்ரேட் Cl^- அயனியுடன் AgClஐத் தயிர் போன்ற வெண்ணிற வீழ்படிவாகக் கொடுக்கிறது. இவ் வீழ்படிவு ஒளிபட்டால் (சிதைவடைவதால்) சாம்பல்-கருஞ்சிவப்பாகவும் (grey-violet) பின்னர் கறுப்பாகவும் மாறுகிறது.

வீரியமிக்க அமிலத்தின் கரையாத உப்பாயிருப்பதால் HNO_3 போன்ற அமிலங்களில் AgCl கரைவதில்லே; இருப்பினும் Ag^+ அயனியுடன் அணேவுகளே உண்டாக்கும் NH_4OH, $Na_2S_2O_3$ அல்லது KCN போன்றவற்றில் AgCl எளிதில் கரைகிறது. அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் நிகழும் விளே:

$$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl + 2H_2O$$

கரைசலே அமிலப்படுத்திஞல் AgCl மீண்டும் வீழ்படிவடைகிறது (பகுதி *66*).

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ = \downarrow AgCl + 2NH_4^+$$

AgI-ன் கரைதிறன் பெருக்கம் *(1.5×10^{-16})* AgCl-னுடையதைவிட *(1.6×10^{-10})* மிகக் குறைவாயுள்ளது. எனவே, AgI

கிட்டத்தட்ட அம்மோனியாவில் கரைவதில்லை. அம்மோனியாவில் AgBr-ன் கரை திறனும் ($SP = 7.7 \times 10^{-13}$) AgCNS-னுடையதும் (1.16×10^{-12}) மிகக் குறைவாயுள்ளன. சில்வர் புரோமைடு, தயோசயனேட் ஆகியவற்றின் இந்த குறைவான கரைதிறனை 12% அம்மோனியம் கார்பனேட் கரைசலை* வினைப்பொருளாகப் பயன் படுத்தி மேலும் ஒதுக்கத்தக்க அளவிற்குக் குறைக்கலாம். இவ் வினைப் பொருளின் கரைசல் நீராற்பகுப்பின் காரணமாக அம்மோ னியம் தாங்கல் கலவையாகச் செயல்படுகிறது. இதன் $pH \approx 9.2$ (பக்கம் 175).

வீழ்படிவடைந்த சில்வர் உப்புகளை இக் கரைசலுடன் நன்கு குலுக்கினால் குளோரைடு கரைகிறது, சில்வர் புரோமைடும் தயோசயனேட்டும் கரையாமல் உள்ளன. கசடை வடிகட்டித் தெளிவான வடிநீருக்கு ஒருசில சொட்டுகள் KBr கரைசலைச் சேர். மூலக் கரைசலில் Cl^- இருந்தால் அம்மோனியா சேர்ந்த கரைசலி லுள்ள Ag^+ அயனிச் செறிவு AgBr-ன் கரைதிறன் பெருக்கத்தை மிஞ்சும் அளவிற்கு அதிகமாயுள்ளது. எனவே, AgBr-ன் காரணமாக மிகுந்த மஞ்சளான வெள்ளைக் கலங்கல் கரைசலில் தோன்றுகின்றது. இது தோன்றினால் Cl^- உள்ளதென்றறியலாம். குளோரைடு இல்லையென்றால் கரைசல் கிட்டத்தட்ட ஒளிபுகக் கூடியதாக (சரியாகச் சொல்வதென்றால் இலேசான கலங்கல் தோன்றுகிறது**) உள்ளது. ஏனென்றால், அம்மோனியம் கார்பனேட்டில் சில்வர் புரோமைடு, தயோசயனேட்டு ஆகிய வற்றின் கரைதிறன் மிகக் குறைவாயுள்ளது.

AgClஐக் கரைக்க ஒரு லிட்டரில் 0.25 *M* NH_4OH, 0.25 *M* KNO_3, 0.01 *M* $AgNO_3$ஐக் கொண்ட சிறப்பான கலவையைப் பயன்படுத்தலாம். சில்வர் ஹேலைடுகளை அம்மோனியாவில் கரைக்கும்போது கலவையில் $[Ag(NH_3)_2]^+$ அயனிகள் உள்ளன. சான்றாக, இவ் வினையை ஆராயலாம்.

$$AgBr + 2NH_4OH \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Br^- + 2H_2O$$

NH_4OH-ம் இத்துடன் சேரும். எனவே, இந்த அயனிகள் சில்வர் ஹேலைடுகளின் கரைதிறனைக் குறைக்கிறது. அதாவது, இவை

* தொகுதி II எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச்செய்யப் பயன்படும் $(NH_4)_2CO_3$ கரைசலை இந்நோக்கத்திற்குப் பயன்படுத்தவியலாது. ஏனென் றால் இது சேர்க்கப்பட்ட அம்மோனியாவைக் கொண்டுள்ளது.

** இச் சோதனையின் முடிவுகள் சரியாகப் பொருள்படுத்தப்பட்டனவா என்று சரிபார்க்க (அ) AgCl, AgBr, AgCNS கலவை (ஆ) AgBr, AgCNS (AgCl இல்லாமல்) கலவையைக் கொண்டு இதை நிகழ்த்த வேண்டும். இரண்டு தறுவாய்களிலும் கலங்கலின் செறிவை ஒப்பிட வேண்டும்.

வினையின் சமநிலையை இடதுபக்கம் நகர்த்துகின்றன. இந்தக் கலவை AgCl-க்குச் சிறந்த கரைப்பான். ஆனால் AgBr கிட்டத்தட்ட இதில் கரைவதில்லை. எனவே AgCl, AgBr, AgI கலவையை இத்துடன் வினைப்படுத்தினால் AgCl மட்டும் கரைகிறது. கசடை வடிகட்டி வடிநீரை HNO_3ஆல் அமிலப்படுத்தி AgClஐக் கண்டறியலாம். வீழ்படிவில் AgCNS இருந்தால் Cl^-ஐக் கண்டறிய $(NH_4)_2CO_3$ஐப் பயன்படுத்துவது தகுந்ததாயிருக்கும்.

2. அடர் H_2SO_4 அமிலம் NaCl அல்லது KCl போன்ற உலர்ந்த குளோரைடுகளிலிருந்து HCl வாயுவை வெளிப்படுத்துகிறது. (HClஐ அதன் மணத்தாலும் சோதனைக் குழாயின் வாயில் வைக்கப்பட்ட நீல லிட்மஸ் தாள் சிவப்பாக மாறுவதைக் கொண்டும் கண்டறியலாம்.) சமன்பாடு:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl \uparrow$$

3. ஆக்சிஜனேற்றிகளின் வினைகள்: $Cl_2/2Cl^-$ இரட்டையின் மிக அதிகமான நியம ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் (+*1.36* V) தனி Cl_2 திறன் மிக்க ஆக்சிஜனேற்றி, Cl^- அயனி திறனற்ற ஒடுக்கி என்பதைக் காட்டுகிறது. இருப்பினும், அதிகமான ஏற்ற மின்னழுத்தம் கொண்ட ஏற்றிகள் Cl^- அயனிகளை Cl_2ஆக ஏற்றம் செய்கின்றன.

அமிலக் கரைசலில் $KMnO_4$, PbO_2, $KClO_3$ ஆகியவை அத்தகைய ஏற்றிகள் ஆகும். வினைப்படும் பொருள்களின் செறிவு தகுந்தவாறிருந்தால் குறைவான ஏற்ற மின்னழுத்தம் கொண்ட ஏற்றிகள் கூட Cl^- அயனிகளைச் சிலவேளைகளில் ஏற்றம் செய்யக் கூடும். சான்றாக, குளோரைடு கரைசலுக்கு ஒருசில சொட்டுகள் அடர் H_2SO_4-ம் சிறிதளவு திண்ம MnO_2-ம் ($Eo = +1.25$ V) சேர்த்துச் சூடாக்கினால் Cl_2 வெளிப்படுகிறது. (Cl_2ஐ அதன் மணத்தாலும் சோதனைக் குழாயின் வாயில் வைக்கப்பட்ட ஸ்டார்ச் அயோடைடு தாள்* நீல நிறமடைவதைக் கொண்டும் கண்டறியலாம்.) இதன் சமன்பாடு :

$$MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+ \rightleftharpoons Cl_2 \uparrow + Mn^{++} + 2H_2O$$

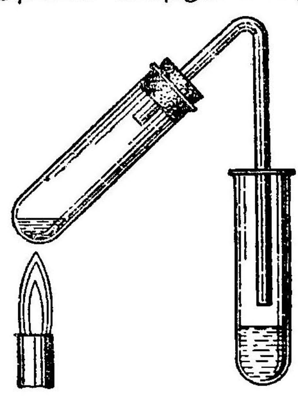
MnO_2/Mn^{++} இணையின் ஏற்ற மின்னழுத்தத்தை மிகவும் அதிகரிக்கச் செய்கின்ற H^+ அயனிச் செறிவு அதிகமாயிருப்

* ஸ்டார்ச், பொட்டாசியம் அயோடைடு கரைசல்களில் செறிவிக்கப்பட்ட வடிதாள். Cl_2உடன் KI வினைப்படுவதால் தோன்றும் தனி I_2 ஸ்டார்ச் தாளை நீல நிறமாக்குகிறது.

பதால் வினை இத்திசையில் நடைபெறுகிறது. இந்த இரட்டைக்கு நெர்ன்ஸ்ட் (Nernst) சமன்பாட்டை எழுதி உறுதிப்படுத்து.

$Br_2/2Br^-$ (+1.07 V), $I_2/2I^-$ (+0.54 V) இரட்டைகளின் ஏற்ற மின்னழுத்தங்கள் $Cl_2/2Cl^-$ இரட்டையினுடையதைவிடக் குறைவாயுள்ளன. எனவே Cl^- அயனிகளைக் குளோரினாக ஏற்றம் செய்யும் எல்லா ஏற்றிகளும் I^-, Br^- அயனிகளை இன்னும் வீரியத்துடன் ஏற்றம் செய்து தனி I_2, Br_2 ஆகியவற்றைக் கொடுக்கின்றன. மிகவும் வீரியமற்ற ஒடுக்கிகளில் ஒன்றான Cl^- நேர் அயனி $KMnO_4$ஐக் காரக் கரைசலில் $MnO(OH)_2$ஆக ஒடுக்காது.

4. பொட்டாசியம் டைகுரோமேட், $K_2Cr_2O_7$, சல்பூரிக் அமிலத்துடன் H_2SO_4 வினை. NaCl போன்ற திண்மக் குளோரைடை மூன்று மடங்கு $K_2Cr_2O_7$உடன் சேர்த்துக் கல்வத்தில் கடைந்து நன்றாகத் தூள் செய்யப்பட்ட கலவையை வாயு வெளிவழி குழாய் பொருத்தப்பட்ட ஓர் உலர்ந்த சோதனைக் குழாயில் எடுத்துக்கொள் (படம் 45). சிறிது அடர் H_2SO_4ஐச் சேர்த்துச் சோதனைக் குழாயை மூடு; வெளிவழிக் குழாயின் முனையை 1—2 மி.லி. நீர்த்த அம்மோனியா உள்ள மற்றொரு சோதனைக் குழாயினுள் நுழை. குழாயின் நுனி அம்மோனியா கரைசலில் மூழ்கி இருக்கக்கூடாது; ஏனென்றால், இது H_2SO_4 உள்ள சோதனைக் குழாயில் உறிஞ்சப்பட்டு கருவிகள் வெடிக்கக்கூடும். வினைப்படும் கலவையுள்ள சோதனைக் குழாயை மிதமாகச் சூடு செய். எப்போதும் வாயு வெளிவழிக் குழாய் சரியான நிலையிலுள்ளதா என்று கண்காணித்துக் கொண்டிருக்க வேண்டும். பின்வரும் வினைகள் நடைபெறுகின்றன.


படம் 45. $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 உடன் வினைசெய்து Cl^- அயனிகளைக் கண்டறிதல்.

(அ) H_2SO_4 முன்னிலையில் $K_2Cr_2O_7$உடன் குளோரைடு வினைப்படும்போது குரோமைல் குளோரைடு எனப்படும் எளிதில் ஆவியாகும் குரோமியம் சேர்மம் CrO_2Cl_2 உண்டாகிறது.

$$4NaCl + K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2\uparrow + K_2SO_4 + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$$

(ஆ) இரண்டாவது சோதனைக் குழாயில் CrO_2Cl_2 அம்மோனியா கரைசலுடன் வினைப்பட்டுக் குரோமேட்டைக் கொடுக்கிறது :

$$CrO_2Cl_2 + 4NH_4OH = (NH_4)_2CrO_4 + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

வினையின் முடிவில் H_2SO_4ஆல் அமிலப்படுத்திய கரைசலைக் கொண்டு பெர்க்குரோமிக் அமில (H_2CrO_6) வினையால் குரோமேட்டுக்குச் சோதனை செய். (பக்கம் 385.)

மற்றொரு முறையிலும் இச் சோதனையைச் செய்யலாம். ஒரு கம்பி வலையில் ஒரு சொட்டுக் கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு 2—3 சொட்டுகள் 2*N* அசிட்டிக் அமிலம் உள்ள சோதனைச் குழாய்க்கு மாற்றி ஒரு சொட்டு $BaCl_2$ கரைசலைச் சேர்.

$BaCrO_4$ மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக (அல்லது கலங்கல்) தோன்றினல் CrO_4^{--} உள்ளதென்று பொருள்.

ஃபுளூரைடுகள் இல்லையென்றால் குரோமியம், CrO_2Cl_2ஆக ஆவியாகிறது. எனவே, கரைசலின் சொட்டில் CrO_4^{--} அயனிகள் இருப்பதால் மூலக் கரைசலில் குளோரைடு (Cl^- அயனிகள்) இருந்திருக்கவேண்டும்.

இதே சூழ்நிலையில் ஃபுளூரைடுகள் குரோமைல் ஃபுளூரைடை CrO_2F_2 (ஆனல் ஆவியாவது) திரவமாக உண்டாவதால் குறுக்கிடுகிறது. ஆனல் Br^-, I^- இவ் வினையில் குறுக்கிடுவதில்லை.

இச் சோதனையை மிகவும் கவனமாகச் செய்யவேண்டும். ஏனென்றால், வினையின் கலவையிலிருந்து அல்லது குழாயின் சுவர்கள் மூலம் $K_2Cr_2O_7$ திரவச் சொட்டை அடைந்தால் Cl^- அயனியைத் தவருகக் கண்டறிய வேண்டியிருக்கும்.* Br^-, I^- முன்னிலையில் Cl^-ஐக் கண்டறிய I^--ல் குறிப்பிட்டுள்ளதுடன் இச் சோதனை பயன்படுகிறது.

98. புரோமைடின், Br^- வினைகள்

ஹைட்ரோபுரோமிக் அமிலத்தின் நேர்அயனிதான் Br^- அயனி. இந்த அமிலம் HClஐப் போல் ஹைட்ரஜன் புரோமைடின் நீர்க்

---

* வினைக் கலவை உள்ள சோதனைக் குழாயைத் தகுந்த கவனத்துடன் சூடு செய்யாவிட்டால் இது நிகழ்கிறது.

கரைசல் HBr, HCl ஆகியவற்றின் திறன் சமமாயுள்ளது. ஹைட்ரோபுரோமிக் அமிலத்தின் உப்புகள் (புரோமைடுகள்) AgBr, Hg_2Br, PbBr ஆகியவை (குளோரைடுகளுடன் ஒத்துள்ளன) நீரில் கரைவதில்லை. பொதுவாக புரோமைடுகள் பண்பு களில் குளோரைடுகளை மிகவும் ஒத்துள்ளன. புரோமைடுகள் குளோரைடுகளைவிட எளிதில் ஆக்சிஜனேற்றிகளுடன் வினைப்படு கின்றன என்பதுதான் இவற்றிடையேயுள்ள வேறுபாடு.

1. **சில்வர் நைட்ரேட்,** புரோமைடுகளின் கரைசல்களுடன் AgBr-ஐ மஞ்சள் நிறவீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. முன்பே காட்டி யுள்ளது போல் NH_4OH-இல் இவ்வீழ்படிவு குறைவாக கரைகிறது, அம்மோனியா சேர்ந்த $AgNO_3$ கரைசலில் கிட்டத்தட்ட குறை கிறது. நீர் அல்லது 2N H_2SO_4 முன்னிலையில் சில்வர் புரோமைடு சிங்க் தூளுடன் வினைப்பட்டு எளிதில் சிதைவடைகிறது. பின்வரும் வினை நிகழ்கிறது.*

$$2AgBr + Zn = Zn^{++} + 2Br^{-} + \downarrow 2Ag$$

சில்வர் கருநிற வீழ்படிவாக பிரிகிறது, Br^- அயனிகள் கரைசலினுள் செல்கின்றன, அவற்றைக் கண்டறியலாம்.

2. அடர் H_2SO_4, NaBr போன்ற திண்ம புரோமைடு களுடன் வினைப்பட்டு ஹைட்ரஜன் புரோமைடு வாயுவை கொடுக்கிறது.

$$NaBr + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HBr \uparrow$$

ஹைட்ரஜன் புரோமைடு சல்பூரிக் அமிலத்தால் ஏற்ற மடைந்து தனி Br_2 உண்டாகிறது. இதனால் வெளிப்படும் வாயு பழுப்பு நிறமாகிறது. இவ்விதம் இது HCl-லிருந்து வேறுபட் டுள்ளது. இவ்வினையின் சமன்பாடு:

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 \uparrow + 2H_2O + SO_2 \uparrow$$

3. **ஆக்சிஜனேற்றிகளுடன் வினை:** Br_2/Br^- இரட்டையின் நியம ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் (Eo = + *1.07* V) $Cl_2/2Cl^-$னுடையதைவிட (Eo = +*1.36* V) குறைவாக உள்ளது.

---

* தனி புரோமின் மிகவும் நச்சுத் தன்மையுள்ளது; எனவே இது தோன்றக்கூடிய எல்லா வினைகளையும் புகை நீக்கும் அறையில் நிகழ்த்த வேண்டும்.

எனவே Br^- அயனி திறன்மிக்க ஒடுக்கி, அதாவது Cl^-ஐ விட எளிதில் ஏற்றமடைகிறது. இது முன்பே குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது. ஆகையால் Cl^- அயனிகளை (அமிலக் கரைசலில்) Cl_2-ஆக ஏற்றம் செய்யும் $KMnO_4$, $KClO_3$, PbO_2, MnO_2 போன்ற எல்லா ஏற்றிகளும் Br^--ஐ Br_2-ஆக இன்னும் எளிதாக ஏற்றம் செய்யவேண்டும். இருப்பினும் Br^--ஐ ஏற்றம் செய்யும், ஆனல் Cl^- அயனிகளை ஏற்றம் செய்யாத ஏற்றிகளும் உள்ளன. அடர் H_2SO_4 அமிலம் அத்தகைய ஒரு ஏற்றியாகும்.

இதைப் போன்ற மற்ருெரு எடுத்துக்காட்டு குளோரின் நீர் அல்லது (Cl_2 கரைசல்) அல்லது ஹைப்போ குளோரைட் ($NaClO$) புரோமைடு கரைசலுடன் வினைப்படுவதாகும். ஒரு சோதனைக் குழாயில் சிறிதளவு $NaBr$ கரைசலை எடுத்து 2N H_2SO_4-ஆல் அமிலப்படுத்தி குளோரின் நீரை அல்லது $NaClO$ கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். தனி Br_2 வெளிப்படுவதால் கரைசல் பழுப்பு நிறம் அடைகிறது. Br_2-க்கு நீரைவிட பென்சீன் சிறந்த கரைப்பான். சிறிது பென்சீனை* சேர்த்து திரவத்தை குலுக்கினல் பென்சீன் அடுக்கு புரோமினல் தனிச் சிறப்பான செம்பழுப்பு நிறத்தை அடைகிறது. மிகையான குளோரின் நீரின் முன்னிலையில் $BrCl$ தோன்றுவதால் மஞ்சளாக மாறுகிறது. இது Br^- அயனியின் மிக முக்கியமான வினைகளில் ஒன்று.

Cl^--ஐப் போல் வீரியமற்ற ஒடுக்கியாய் இருப்பதால் Br^- நேர் அயனி $KMnO_4$-ஐ காரக் கரைசலில் $MnO(OH)_2$ - ஆக ஒடுக்குவதில்லை.

4. ஃபுச்சினுடன் வினை : ஃபுச்சின் எனப்படும் கரிம சாயம் $NaHSO_3$-டன் நிறமற்ற சேர்மத்தை கொடுக்கிறது. தனி புரோமின் இச் சேர்மத்துடன் புரோமின் பதிலீடு செய்யப்பட்ட புதிய சாயத்தை கொடுக்கிறது. இச்சாயம் பிரகாசமான கருஞ் சிவப்பு நிறத்தை பெற்றுள்ளது. தனி குளோரினும் அயோடினும் நிறத்தை கொடுப்பதில்லை. எனவே இச் சோதனையைக் கொண்டு Cl^-, I^- முன்னிலையில் மிகச் சிறிய அளவு Br^--ஐக்கூட கண்டறியலாம்.

இச்சோதனை பின்வருமாறு செய்யப்படுகிறது.

---

* Br_2 நிறத்தை நீக்கக்கூடிய அபூரித சேர்மங்கள் பென்சீனில் இருக்கக்கூடாது. குளோரோஃபாம் ($CHCl_3$), கார்பன் டெட்ரகுளோரைடு (CCl_4) அல்லது கார்பன் டைசல்பைடையும் பயன்படுத்தலாம்.

ஒரு சோதனைக் குழாயில் ஒரு சில சொட்டுகள் 0.1% ஃபுச்சின் கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு திண்ம $NaHSO_3$-ம் 1 அல்லது 2 சொட்டுகள் அடர் HCl-ம் சேர்த்து சாயத்தின் நிறத்தை நீக்கு. ஒரு வடிதாள் துண்டை இக்கரைசலில் நனைத்து வாயு அறையின் (படம் 10) மேல் கண்ணாடி அகலில் உலர்ந்த உட்பக்கத்தில் இத் தாளை பொருத்து. கீழே உள்ள கண்ணாடி அகலில் Br^--க்கு சோதனை செய்யவேண்டிய கரைசலை 2 அல்லது 3 சொட்டுகள் எடுத்துக்கொண்டு 4—5 சொட்டுகள் 25% குரோமிக் அமிலக் கரைசலை சேர்த்து மேல் கண்ணாடி அகலால் மூடு. இதை கொதி நீர்த் தொட்டிமீது வைத்து 10 நிமிடங்களுக்கு சூடு செய். குரோமிக் அமிலத்தால் ஏற்றமடைந்த Br^- அயனிகள் கொடுக்கும் தனி Br_2 ஃபுச்சின் பைசல்பைட் சேர்மத்துடன் வேகமாகவோ அல்லது மெதுவாகவோ (Br^--இன் அளவைப் பொருத்து) வினைப் பட்டு தாளை கருஞ்சிவப்பு நிறமாக்குகிறது. இச்சோதனை மிகவும் நுட்பம்* வாய்ந்தது.

99. அயோடின், I^-, வினைகள்

ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலத்தின் HI, நேர் அயனிதான் I^-, இந்த அமிலம் ஹைட்ரஜன் அயோடைடின் நீர்க்கரைசல். இதன் திறன் HCl, HBr ஆகியவற்றின் திறன்களுடன் சமமாயுள்ளது. சில்வர் மெர்க்குரி, லெட், குப்ரஸ், காப்பர் ஆகியவற்றின் அயோடைடுகள் நீரில் கரைவதில்லை. தனி HI-ம் அதன் உப்புகளும் HBr, புரோமைடுகளைவிட மிக எளிதில் ஏற்றமடைகின்றன. ஏனென்றால் $I_2/2I^-$ இரட்டையின் நியம ஏற்ற மின்னழுத்தம் (+0.54 V) $Br_2/2Br^-$ இரட்டையினுடையதைவிட (+1.07 V) குறைவாயுள்ளது.

1. சில்வர் நைட்ரேட், I^- அயனிகளுடன் AgI-ஐ மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. இது நைட்ரிக் அமிலத்திலும் அம்மோனியாவிலும் கரைவதில்லை (AgCl-லிருந்து வேறுபட்டுள்ளது). சில்வர் அயோடைடு $Na_2S_2O_3$, KCN ஆகியவற்றில் கரைகிறது. இவைகள் Ag^+ அயனியுடன் $[Ag(S_2O_3)]^-$,

* இவ் வினையின் நுட்பத்தன்மை அதிகமாயிருப்பதால் பகுப்பாய வேண்டிய பொருள்களை தயாரிக்க பயன்படும் சேர்மங்கள் மிகத் தூய்மையாக இருக்க வேண்டும். சான்றாக மற்ற சோதனைகளால் கண்டறியப் படாமல் மிகச் சிறிய அளவில் புரோமைடுகள் பொட்டாசியம் அயோடைடுடன் இருக்கக்கூடும், ஆனால் இச்சோதனையில் குறிப்பிடத்தக்க அளவு திறத்தைக் கொடுக்கிறது.

$[Ag_2(S_2O_3)_3]^{--}$, $[Ag(CN)_2]^-$ அணைவு அயனிகளை கொடுக்கின்றன. இந்த அணைவுகள் $[Ag(NH_3)_2]^+$-ஐ விட குறைவாக பிரிகை அடைகின்றன. $Na_2S_2O_3$-டன் வினைப்பட மிகவும் அதிகமான அளவு பிந்தியது தேவைப்படுகிறது. சமன்பாடு :

$$2AgI+3Na_2S_2O_3=Na_4[Ag_2(S_2O_3)_3]+2NaI$$

2N H_2SO_4 முன்னிலையில் Zn-ஆல் AgI சிதைவடைகிறது.

$$2AgI+Zn+H_2SO_4=\downarrow 2Ag+ZnSO_4+2HI$$

2. லெட் உப்புகள் I^--டன் PbI_2-ஐ தங்க மஞ்சள் நிறமான வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது (பகுதி 68).

3. அடர் H_2SO_4 புரோமைடுகளுடன் வினைப்படுவது போலவே அயோடைடுகளுடன் வினைப்படுகிறது. இருப்பினும் HBr, Br_2-ஆக ஏற்றமடைவதைவிட HI மிக எளிதில் I_2-ஆக ஏற்றமடைகிறது. இதுதான் இவற்றிடையே உள்ள வேறுபாடு. இவ்வினையின்போது சல்பூரிக் அமிலம் SO_2 அல்லது H_2S-ஆக ஒடுக்கமடைகிறது :

$$8HI+H_2SO_4=4H_2O+H_2S\uparrow+4I_2$$

அயோடின் ஆழ்ந்த சாம்பல் நிற வீழ்படிவாக பிரிகிறது. அல்லது கரைசலை பழுப்பு நிறமாக்குகிறது. சோதனைக் குழாயை சூடு செய்தால் கருஞ்சிவப்பு நிற அயோடின் ஆவி தோன்றுகிறது.

4. **குளோரின் NaClO-ன் வினை:** அயோடைடுகளை H_2SO_4 ஏற்றம் செய்வது போலவே பின்வரும் மற்ற பல ஏற்றிகளும் ஏற்றம் செய்கின்றன. அவைகள் H_2O_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ அமிலக் கரைசலில், தனி Cl_2, Br_2, NaClO, NaBrO ஃபெரிக் உப்புகள் ஆகும். I^--ஐ கண்டறிய பெரும்பாலும் பயன்படும் வினைப்பொருள்கள் குளோரின் நீர், சோடியம் ஹைப்போ குளோரைட் கரைசல் ஆகும். இச் சோதனையால் I^-, Br^- அயனிகள் இரண்டையும் கண்டறியலாம்.

2 அல்லது 3 சொட்டுகள் (அதிகமாக அல்ல) KI, KBr கரைசல்களை கலந்து 1 மி. லி. நீருடன் விளாவி சல்பூரிக் அமிலத்தால் அமிலப்படுத்து. 1—2 மி. லி. பென்சீனை சேர்த்து பிறகு குளோரின் நீர் அல்லது NaClO கரைசலை சொட்டு

சொட்டாகச் சேர். ஒவ்வொரு சொட்டு சேர்த்த பிறகும் திரவத்தை நன்கு குலுக்கவேண்டும்.

பகுதி 62-இல் கூறியபடி கரைசலிலுள்ள இரண்டு ஒடுக்கிகளில் வீரியம் மிகுந்த I^- அயனி முதலில் ஏற்றமடைய வேண்டும். வினையை பின்வரும் சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$2I^- + Cl_2 = I_2 + 2Cl^-$$

இவ்வினையால் I_2-க்கு தனிச் சிறப்பான கருஞ்சிவப்பு நிறம் பென்சீன் அடுக்கில் தோன்றுகிறது. குளோரின் நீரை மேலும் சேர்த்தால் I_2, அயொடிக் அமிலமாக HIO_3 ஏற்றமடைவதால் இந்நிறம் மறைகிறது :

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$$

Br^- இருந்தால் அயோடினுக்குரிய கருஞ்சிவப்பு நிறம் மறைந்த பிறகு Br_2-க்குரிய செம்பழுப்பு நிறம் தோன்றுகிறது. பிறகு BrCl-க்குரிய மஞ்சள் நிறமாக மாறுகிறது.

இச்சோதனையைச் செய்ய I^-, Br^- ஆகியவற்றிற்கு சோதனை செய்யவேண்டிய கரைசலை சிறிதளவு எடுத்துக்கொண்டு குளோரின் நீரை அல்லது NaClO கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். இல்லையென்றால் எல்லா அயோடினையும் ஏற்றம் செய்ய மிகவும் அதிகமான அளவு குளோரின் நீர் தேவைப்படலாம். இதனால் Br^- தவறவிடவேண்டிய சூழ்நிலை ஏற்படலாம்; அல்லது I_2-க்குரிய நிறம் திடீரென மறைவதால் I^--ஐ கண்டறிய இயலாது.

I^-, Br^--ஐ விட திறன்மிக்க ஒடுக்கிகளான S^{--}, $S_2O_3^{--}$ அல்லது SO_3^{--} நேர்அயனிகளையும் கரைசல் கொண்டிருந்தால் S^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--} அயனிகள் முழுவதும் ஏற்றமடைந்த பின்னரே I^-, Br^- ஏற்றமடையும். சான்றாக அவைகள் $KMnO_4$-ஆல் அமிலக் கரைசலில் ஏற்றமடையலாம்.

HNO_3 முன்னிலையில் தொகுதி II நேர் அயனிகள் $AgNO_3$-ஆல் வீழ்படிவடைகின்றன. இவ் வீழ்படிவைக்கொண்டு I^-, Br^--க்கு சோதனை செய்வது இன்னும் எளிது.

5. பொட்டசியம் அல்லது சோடியம் நைட்ரைட் I^--ஐ H_2SO_4 அல்லது HCl முன்னிலையில் ஏற்றம் செய்கிறது :

$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ = I_2 + 2H_2O + 2NO\uparrow$$

இவ்வினையில் தோன்றும் I_2 ஆழ்ந்த சாம்பல் நிற வீழ்படிவாக கிடைக்கிறது. அல்லது கரைசல் பழுப்பு நிறமாகிறது. இதை பென்சீனுல் அல்லது ஸ்டார்ச் கரைசலால் கண்டறியலாம். சில சொட்டுகள் ஸ்டார்ச் கரைசலை 2–3 மி. லி. நீருடன் விளாவி பழுப்பு நிற கரைசலை சொட்டு சொட்டாக சேர். அயோடினுடன் ஸ்டார்ச் பரப்புக் கவர்ச்சி சேர்மம் உண்டாவதால் கரைசல் ஆழ்ந்த நீல நிறமாகிறது. சூடு செய்தால் நிறம் மறைகிறது. குளிர வைத்தால் மீண்டும் நிறம் தோன்றுகிறது. இதுதான் ஸ்டார்ச் சோதனை.

I^- அயனிகளுக்கு மாறாக Br^- அயனிகள் நைட்ரைட்டுகளால் ஏற்றமடைவதில்லை. இது ஏனென்றால் HNO_2-இன் ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் (+0.98 V) I_2-னுடையதைவிட (+0.54 V) அதிகமாகவும் Br-னுடையதைவிட (+1.07 V) குறைவாகவும் உள்ளது. I^-, Br^- அயனிகளுடன் Fe^{+++} அயனி ($E_o = +0.77$ V) ஒத்த முறையில் வினைப்படுகிறது.

தனி அயோடின் எளிதில் ஆவியாகக் கூடியதாக இருப்பதால் கரைசலிலிருந்து அயோடினை இவ்வினையால் நீக்கலாம். கரைசலை 2N H_2SO_4-ஆல் அமிலப்படுத்தி நைட்ரைட் கரைசலை சேர்த்து I_2-னுடைய பழுப்பு நிறம் மறையும் வரை திரவத்தைக் கொதிக்க வை. HBr ஆவியாவதை தடுக்க ஆவியாக்கலால் இழக்கப்படும் நீரை சரி செய்ய நீர் சிறிது சேர்க்கவேண்டும்.

6. **காப்பர் உப்புகள் :** $CuSO_4$ போன்ற காப்பர் உப்புகள் I^--டன் பின்வருமாறு வினைப்படுகின்றன :

$$2Cu^{++} + 4I^- = \downarrow 2CuI + I_2$$

இவ்வினையில் தோன்றும் குப்ரஸ் அயோடைடு தந்தம் போன்ற வெண்மையான வீழ்படிவாக* தோன்றுகிறது.

* இவ் வினையின் திசை $I_2/2I^-$ ($E_0 = +0.54$V), Cu^{++}/Cu^+ ($E_0 = +0.17$V) இந்த இரட்டைகளின் மின்னழுத்தங்களுடன் ஒத்தில்லை என்று முதலில் தோன்றலாம். இந்த முரண்பாட்டிற்குக் காரணம் CuI-இன் குறைவான கரைதிறன் ($SP \approx 1 \times 10^{-12}$). எனவே Cu^+ அயனிச் செறிவு மிகவும் குறைக்கப்பட்டு Cu^{++}/Cu^+ இரட்டையின் ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் அதிகரிக்கிறது. இந்த மின்னழுத்தம் $I_2/2I^-$-னுடையதைவிட அதிகமாகிறது. எனவே இவ்வினை I^--ஐ Cu^{++} அயனிகள் ஏற்றம் செய்யும் திசையில் நிகழ்கிறது.

Cl^-, Br^-, I^- நேர்அயனிகளின்* கலவைகளுடைய பகுப்பாய்வு

Cl^-, Br^-, I^- மூன்றும் சேர்ந்தே இருந்தால் நைட்ரிக் அமிலக் கரைசலில் தோன்றும் அவைகளின் சில்வர் உப்புகளுடைய வீழ்படிவைக்கொண்டு அவைகளை கண்டறியலாம். I^-, Br^- ஆகியவற்றின் சோதனைகளில் குறுக்கிடும் ஒடுக்கி நேர்அயனிகளை ($S_2O_3^{--}$, SO_3^{--}, S^{--}) இதனால் பிரிக்கப்படுவதால் Cl^-ஐ கண்டறிவதும் எளிதாகிறது.

1. Cl^-, Br^-, I^- அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்தல் : *1—2 மி. லி. அறியவேண்டிய கரைசலுக்கு 0·5—1.0 மி. லி.* $AgNO_3$ கரைசலையும் 1–2 மி.லி. 6N HNO_3-ம் சேர்த்து சூடு செய். வீழ்படிவு முழுவதும் கரைந்தால் Cl^-, Br^-, I^- இல்லையென்று பொருள். வீழ்படிவடைதல் முழுமையடைய வேண்டும் (இதை உறுதி செய்), இல்லையென்றால் Cl^--ம், Br^-ம் முழுவதுமாக கரைசலிலேயே** இருக்கும்.

2. AgCl-ஐக் கரைத்தலும் Cl^--க்கு சோதனையும் : வீழ்படிவை கழுவி 0.5—1 மி. லி. 12% $(NH_4)_2CO_3$ கரைசலுடன் 1 நிமிடத்திற்கு நன்கு குலுக்கு. AgCl-இன் ஒரு பகுதி கரைந்து $[Ag(NH_3)_2]Cl$ தோன்றுகிறது. அப்போது AgBr-ம் AgI-ம் (நைட்ரிக் அமிலத்துடன் சூடு செய்யும்போது Ag_2S முழுவதும் கரையாவிட்டால் Ag_2S-ம் இருக்கும்) கசடில் எஞ்சியிருக்கும். வடிகட்டி வீழ்படிவை கழுவி 3-இல் குறிப்பிட்டபடி ஆராய்க.*** வடிநீருக்கு KBr கரைசலைச் சொட்டு சொட்டாகச் சேர்.

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ இருந்தால் ஆழ்ந்த கலங்கல் (AgBr தோன்றுவதன் காரணமாக) தோன்றுகிறது. இது மூலக் கரைசலில் Cl^- இருப்பதை காட்டுகிறது.

---

* CNS^-, $[Fe(CN)_6]^{==}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$ இல்லாதபோதுதான் Cl^-, Br^-, I^--ஐக் கண்டறிவதற்கான இச்செய்முறை பயன்படும். இந்த அயனிகள் இருந்தால் பகுதி 104-இல் விவரித்துள்ளதுபோல் செய்யவும்.

** AgI-ஐ விட AgCl-ம் AgBr-ம் அதிகமாக கரைபவை. முதலில் AgI-ம் பின்னர் AgBr-ம் முடிவில் AgCl-ம் வீழ்படிவடைகின்றன (பகுதி 27)

*** வடிநீர் கலங்கலாயிருந்தால் தெளிவாகும் வரை அதே வடிதாள் மூலம் பல தடவை செலுத்து.

3. I^-, Br^-, Cl^- அயனிகளைக் கரைத்தல்: வீழ்படிவை கழுவி 0.5–1 மி. லி. நீரையும் சிறிதளவு சிங்க்* தூளையும் சேர். சோதனைக் குழாயிலுள்ளதை கண்ணுடித் தண்டால் ஒரு நிமிடம் கலக்கு, வடிகட்டி வீழ்படிவை நீக்கு (இவ்வினையில் தோன்றும் சில்வர் உலோகத்தையும் மிகையான Zn-ம்).

4.இல் விவரித்துள்ளபடி வடிநீரை ஆராய்க.

4. I^-, Br^--க்கு சோதனைகள்: வடிநீரின் ஒரு பகுதியை 2N H_2SO_4-ஆல் அமிலப்படுத்தி குளோரின் நீரால் அல்லது பென்சீன் முன்னிலையில் .(அல்லது $CHCl_3$ போன்ற கரைப்பான்கள்)** NaClO கரைசலால் I^-, Br^--க்கு சோதனை செய்.

I^-, Br^- அயனிகளை பின்வரும் சோதனைகளால் கண்டறியலாம்:

(அ) ஸ்டார்ச் முன்னிலையில் KNO_2-டன் வினைப்படுத்தி I^--ஐ கண்டறியலாம்;

(ஆ) Br-ஐ Br_2-ஆக ஏற்றம் செய்தபின் ஃபுச்சின் சோதனையால் Br-ஐ கண்டறியலாம் (பகுதி 98, 4)***

100. சல்பைடின் வினைகள், S^{--}

ஹைட்ரோசல்பூரிக் அமிலத்தின் நேர் அயனிதான் S^{--} அயனி. இந்த அமிலம் H_2S-இன் நீர்க் கரைசல், ஹேலைடு

---

* சிங்க் தூளுக்குப் பதில் ஒரு துண்டு சிங்க் உலோகத்தைச் சேர்த்தால் 2N H_2SO_4-ஐ சேர்த்து சூடு செய்து இவ்வினையை நிகழ்த்த வேண்டும். இதனுல் இவ்வினை தூண்டப்படுகிறது, Ag_2S வீழ்படிவு இருந்தால் தோன்றும் H_2S நீக்கப்படுகிறது.

** I_2-க்குரிய கருஞ்சிவப்பு நிறம் மறைந்தபின் பச்சையான மஞ்சள் நிறம் தோன்றினுல் (அல்லது I^- இல்லையென்ருல், உடனே தோன்றும்) பென்சீனில் கரைந்துள்ள Cl_2-தான் காரணம். இத்தகைய தருவாயில் வெற்றுச் சோதனை செய்யவும். அறியவேண்டிய கரைசலுக்குப் பதில் 3 சொட்டுகள் நீரை எடுத்துக்கொண்டு சோதனை செய்து இரண்டு நிறங்களையும் ஒப்பிடு.

*** மிகவும் நுட்பமான இச்சோதனையை செய்யும்போது பக்கம் 643. -இல் உள்ள அடிக்குறிப்பை கவனத்தில் கொள்ளவேண்டும். மிகுதியான அளவில் I^- இருந்தால் KNO_2, H_2SO_4-டன் கொதிக்க வைத்து இதை நீக்கலாம் (பகுதி 99, 5). பிறகு குளோரின் நீர் அல்லது NaClO-ஆல் Br^- கண்டறியப்படுகிறது (பகுதி 98, 3).

அமிலங்களை ஒத்தது. மிகவும் வீரியமற்ற அமிலங்களில் ஹைட்ரோசல்பூரிக் அமிலமும் ஒன்று. எனவே வீரியமிக்க காரங்களின் உப்புகளுடைய கரைசல் திறன் மிக்க காரமாயுள்ளது. சான்முக 0.1N Na_2S, K_2S கரைசல்களின் pH≈13.0 உள்ளது என்பது கணக்கீடுகள் காட்டுகின்றன. அதே செறிவுள்ள $(NH_4)_2S$ கரைசலின் pH 9.25 உள்ளது. வீரியமற்ற காரங்களின் சில சல்பைடுகள் (Al_2S_3, Cr_2S_3, TiS_2) நீரில் இருக்காது, ஏனென்றால் இவைகள் முழுவதும் நீராற் பகுப்படைந்து ஹைட்ராக்சைடுகளை கொடுக்கின்றன.

நீர், அமிலங்கள், காரங்கள், கார உலோக சல்பைடுகள் ஆகியவற்றுடன் சல்பைடுகள் வினைப்படும் முறையைக் கொண்டு எதிர் அயனிகள் தொகுதிகளாக பிரிக்கப்பட்டதை முன்னரே கண்டோம்.

S/S^{--} இரட்டையின் நியம ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் (Eo = −0·51 V) குறைவாயிருப்பதால் S^{--} அயனி மிகவும் திறனுள்ள ஒடுக்கியாயுள்ளது. இது தனி சல்பர், SO_2 அல்லது H_2SO_4-ஆகக் கூட ஏற்றமடைகிறது. H_2S-இன் ஒடுக்க வினைக்கான பல எடுத்துக்காட்டுகளை முன்பே கண்டோம்.

1. சில்வர் நைட்ரேட்: S^{--} அயனிகளுடன் Ag_2S-ஐ கருநிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. இவ் வீழ்படிவு NH_4OH-இல் கரையாது, ஆனால் நீர்த்த HNO_3-டன் சூடு செய்யும்போது கரைகிறது.

2. அமிலங்கள் பல சல்பைடுகளை H_2SO_4, HCl போன்ற நீர்த்த அமிலங்கள் சிதைத்து H_2S வாயுவை வெளிப்படுத்துகின்றன :

$$Na_2S + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S \uparrow$$

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S \uparrow$$

H_2S தனிச் சிறப்பான அழுகிய முட்டையின் மணமுள்ளது, $(CH_3COO)_2Pb$ அல்லது $Na_2\ PbO_2$* போன்ற பிளம்பைட் கரைசலில் நனைத்த தாளை கறுப்பாக்குகிறது. இவற்றைக்கொண்டு H_2S-ஐ கண்டறியலாம்.

---

* லெட் உப்புக் கரைசலை மிகையான NaOH-டன் வினைப்படுத்தினால் சோடியம் பிளம்பைட் தோன்றுகிறது என்பது நினைவிருக்கலாம்.

$$H_2S+(CH_3COO)_2Pb= \downarrow PbS+2CH_3COOH$$

$$H_2S+Na_2PbO_2= \downarrow PbS+2NaOH$$

அமிலங்களால் சிதைக்கப்படாத சல்பைடுகளை சிங்க் தூளுடன் கலந்து HCl-டன் வினைப்படுத்தினால் சிதைவடைகின்றன. மேலே விவரிக்கப்பட்டுள்ளபடி கண்டறியப்படும் ஹைட்ரஜன் சல்பைடும் ஹைட்ரஜனும் வெளிப்படுகின்றன.

3. சோடியம் நைட்ரோபுருசைடு, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ **:** இது S^{--} அயனிகளுடன் (HS^--டன் அல்ல) $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$, அணைவு சேர்மத்தை கொடுப்பதால் கருஞ்சிவப்பு நிறம் தோன்றுகிறது.

தனி ஹைட்ரோசல்பூரிக் அமிலம் கிட்டத்தட்ட HS^- அயனிகளை மட்டும் கொடுப்பதால் சோடியம் நைட்ரோபுருசைடுடன் நிறத்தை கொடுப்பதில்லை. காரத்தை சேர்க்கும்போது நிறம்தோன்றுகிறது, ஏனென்றால் இவ் வினைக்குத் தேவைப்படும் S^{--} அயனிகள் மிகுதியாக தோன்றுகின்றன !

$$H_2S+2OH^-=S^{--}+2H_2O$$

4. கேட்மியம் உப்புகள் S^{--} அயனியுடன் CdS-ஐ ஆழ்ந்த மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன. வீழ்படிவை வடிகட்டி $CuSO_4$ கரைசலுடன் வினைப்படுத்தினால் CuS தோன்றுவதால் கறுப்பாகிறது.

$$CdS+Cu^{++}=Cd^{++}+CuS$$

சல்பரைக் கொண்ட மற்ற நேர் அயனிகளிலிருந்து S^{--}-ஐ பிரிக்க CdS தோன்றுவது பயன்படுகிறது. இருப்பினும் கரையும் கேட்மியம் உப்புகளைப் பயன்படுத்தினால் CdS-டன் $CdSO_3$-ம் வீழ்படிவடைகிறது. எனவே,திண்ம $CdCO_3$-ஐ வினைப்பொருளாக பயன்படுத்த வேண்டும். $CdCO_3$ நீரில் எளிதில் கரைவதில்லை, ஆகவே கரைசலில் Cd^{++} அயனிச் செறிவு குறைவாயுள்ளது. இருப்பினும் இச்செறிவு கேட்மியம் சல்பைடின் கரைதிறன் பெருக்கத்தை மிஞ்சுமளவு போதுமானதாயுள்ளது. கேட்மியம்

---

* சிங்கில் சல்பைடு மாசாக இல்லை என்பதை முன்னோடிச் சோதனையால் உறுதிப்படுத்தலாம், அதாவது HCl-டன் வினைப்படுத்தும்போது H_2S வெளிப்படுவதில்லை.

சல்பைடு கேட்மியம் கார்பனேட்டைவிட குறைவாக கரைவதால் முழுமையாக வீழ்படிவடைகிறது :

$$CdCO_3 + S^{--} = \downarrow CdS + CO_3^{--}$$

மாருக $CdSO_3$-இன் கரைதிறன் பெருக்கம் அடையப்படாத தால் SO_3^{--} அயனி கரைசலிலேயே உள்ளது.

5. சல்பைடு அயனியின் ஒடுக்க வினைகள் : S/S^{--} இரட்டையின் நியம ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் ($E_0 = -0.51V$) குறைவாயிருப்பதால் S^{--} மிகவும் எளிதில் தனி சல்பராக ஏற்றமடைகிறது. எனவே இது திறன்மிக்க ஒடுக்கி. சான்ருக SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$ போல இது தனி அயோடினை நிற நீக்கமடையச் செய்து I^- அயனிகளாக ஒடுக்குகிறது:

$$S^{--} + I_2 = \downarrow S + 2I^-$$

இது அமில கார கரைசல்களில் $KMnO_4$-ஐ ஒடுக்குகிறது. பிந்தியதில் வழக்கம்போல் $MnO(OH)_2$ பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது. பல்வேறு ஏற்றிகள் S^{--} அயனிகளால் ஒடுக்கமடையும் பல வினைகளை முன்பே பார்த்தோம். சான்ருக S^{--} அயனிகள் Fe^{+++}-ஐ Fe^{++}-ஆகவும், AsO_4^{---}-ஐ AsO_3^{---} ஆகவும் ஒடுக்குகின்றன. S^{--} அயனிகளின் ஏற்ற வினை பொருள்கள் SO_2, H_2SO_4 அல்லது தனி சல்பர்.

S^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--}, SO_4^{--} நேர் அயனிகளின் கலவைகளுடைய பகுப்பாய்வு.

S^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--} அயனிகள் ஒன்ருக இருக்கும்போது இவைகளை கண்டறிய முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வு தேவைப்படுகிறது. ஏனென்ருல் இவற்றில் சில மற்றவற்றின் சோதனைகளில் குறுக்கிடுகின்றன. சான்ருக கரைசல் S^{--}, SO_3^{--} அயனிகளைக் கொண்டிருந்தால் அமிலத்தை சேர்த்தால் H_2S, SO_2 இரண்டும் ஒரே சமயத்தில் தோன்றி ஒன்ருேடொன்று வினைப்படுகின்றன:

$$SO_2 + 2H_2S = \downarrow 3S + 2H_2O$$

இவ்வினையின் காரணமாக மிகையாக உள்ள வாயுவைத்தான் கண்டறிய முடியும். மிகையாயுள்ளது SO_2-ஆக இருந்தால் அமிலத்தை சேர்க்கும்போது ஏற்படும் விளைவுகள் $S_2O_3^{--}$-டன் நிகழும் விளைவுகளுடன் (SO_2, S தோன்றுதல்) ஒத்திருக்கும். எனவே

$S_2O_3^{--}$-ஐ தவறுதலாக கண்டறிய வேண்டியிருக்கும். SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$ அயனிகளின் கலவையை அமிலப்படுத்தும்போது $S_2O_3^{--}$ போலவே செயல்படும். முடிவாக S^{--} முன்னிலையில் SO_3^{--}-இன் ஃபுச்சின் சோதனை அல்லது $ZnSO_4$, $K_4Fe(CN)_6$ சேர்த்து செய்யப் படும் நைட்ரோபுருசைடு சோதனை பயன்படாது.

$S_2O_3^{--}$ அல்லது S^{--}, SO_3^{--} கலவைகளின் முன்னிலையில் SO_4^{--}-ஐ கண்டறிவது கடினமானது. $BaCl_2$-டன் செய்யப்படும் சோதனையில் கரைசலை அமிலப்படுத்தும்போது இரண்டு தறுவாய் களிலும் சல்பர் வெண்ணிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது. இது அமிலங்களில் கரையாதிருப்பதால் $BaSO_4$ என்று தவருக எண்ண வேண்டியிருக்கும்.

கீழே விரிவாக விவரிக்கப்பட்டுள்ள S^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--}, SO_4^{--} அயனிக் கலவைகளுக்கான முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வு பின்வரும் கருத்துகளை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது. (அ) SO_3^{--}, SO_4^{--}, $S_2O_3^{--}$ அயனிகள் கரைசலிலேயே உள்ள போது $CdCO_3^{--}$-டன் S^{--} வீழ்படிவைக் கொடுக்கிறது; (ஆ)ஸ்டிரான்ஷியம் உப்பால் SO_3^{--},SO_4^{--} வீழ்படிவடைகின்றன. ஆனல் $S_2O_3^{--}$ வீழ்படிவடைவதில்லை; (இ) $SrCO_3$ நீர்த்த அமி லங்களில் கரைகிறது. ஆனல் $SrSO_4$ கிட்டத்தட்ட கரைவ தில்லை.

1. **S^{--}-ஐக் கண்டறிதலும் பிரித்தலும் :** சோதிக்க வேண்டிய *1 மி.லி.* காரக் கரைசலுக்கு *1 மி.லி.* சோடியம் நைட்ரோபுருசைடு கரைசலை சேர். S^{--} இருந்தால் கருஞ் சிவப்பு நிறம் தோன்று கிறது. S^{--} இருந்தால் *2—3 மி. லி.* கரைசலுக்கு சிறிதளவு திண்ம $CdCO_3$-ஐ சேர்த்து குலுக்கு.* வடிகட்டி வடிநீருக்கு சோடியம் நைட்ரோ புருசைடை சேர்த்து வீழ்படிவடைதல் முழுமையாயிற்ற என்று சோதித்துப் பார். தேவைப்பட்டால் மேலும் $CdCO_3$-ஐ சேர்த்து மீண்டும் சோதனைக் குழாயைக் குலுக்கு. வீழ்படிவடைதல் முழுமையான பிறகு வீழ்படிவை வடிகட்டி கழுவு. இவ் வீழ்படிவு மிகையான $CdCO_3$-டன் CdS, மற்ற கேட்மியம் உப்புகள் ஆகியவற்றைக் கொணடுள்ளது. வீழ்படிவு மஞ்சள் நிறமாயிருந்தால் S^{--} உள்ளதென்று பொருள். நிறம் தெளிவாக இல்லையென்றல் சோதனைக் குழாய்க்கு $CuSO_4$ கரைசலை சேர்த்து 2N HCl-ஆல் அமிலப்படுத்து. $CdCO_3$-ஐ

* Cd SO_4-இல் சல்பேட்டு இருக்கக் கூடாது.

அமிலம் கரைக்கிறது. மஞ்சள் நிற CdS வீழ்படிவு குறைவாகக் கரையும் கறுப்பு நிற CuS-ஆல்* வெளியேற்றப்படுகிறது.

$S_2O_3^{--}$, SO_3^{--}, SO_4^{--} (மற்ற நேர் அயனிகளும்) உள்ள வடிநீரை 2, 3-இன் படி ஆராய்க.

2. $S_2O_3^{--}$-க்குச் சோதனை : வடிநீரின் ஒரு பகுதியை (S^{--} இல்லையென்றால் மூலக்கரைசலை) 2N HCl கரைசலால் அமிலப் படுத்தி சூடு செய். வெண்மையான அல்லது மஞ்சளான (சல்பரால்) கலங்கல் தோன்றினால் $S_2O_3^{--}$ உள்ளதென்று அறியலாம்.

3. SO_3^{--} SO_4^{--}-க்குச் சோதனை : வடிநீரில் எஞ்சியுள்ள தற்கு $SrCl_2$ அல்லது $Sr(NO_3)_2$-ஐ வீழ்படிவடைதல் முழுமை யடையும் வரை சேர். வீழ்படிவை ($SrSO_3$, $SrSO_4$ மற்ற ஸ்டிரான்ஷியம் உப்புகள்) நன்கு கழுவு ($S_2O_3^{--}$ அயனிகளை நீக்க), 1—2 மி. லி. நீரில் கலக்கி இரண்டு பாகங்களாகப் பிரி.

(அ) SO_3^{--}-க்குச் சோதனை : ஒரு பகுதிக்கு 2N HCl-ஐ சேர்த்து அயோடின் கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். அயோடின் நிறம் மங்கினால் SO_3^{--} உள்ளதென்று பொருள்.

(ஆ) SO_4^{--}-க்குச் சோதனை : கரைசலின் மற்றொரு பகுதியை $BaCl_2$ கரைசல் ($SrSO_4$-ஐ குறைவாகக் கரையும் $BaSO_4$-ஆக மாற்ற) மிகையான 2N HCl-டன் சேர். வீழ்படிவு கரையா விட்டால் SO_4^{--} உள்ளதென்று அறியலாம். மூலக் கரைசலின் ஒரு பகுதியை HCl, $KMnO_4$ முன்னிலையில் $BaCl_2$-டன் வினைப் படுத்தியும் இதை கண்டறியலாம் (பகுதி 88, 1).

101. CNS^-, தயோசயனேட்டின் வினைகள்

தயோசயனேட் அயனி தயோசயனிக் அமிலத்தில், HCNS நேர் அயனி. இந்த அமிலம் நிறமற்ற திரவம், நெடியுடையது, நீர்க் கரைசல்களில் வீரியமிக்க காரத்துவம் ஒன்று உள்ள அமிலமா யுள்ளது. பெரும்பாலான தயோசயனேட்டுகள் எளிதில் நீரில் கரைகின்றன. சில்வர், காப்பர், மெர்க்குரி (மேலும் தங்கம்) ஆகியவற்றின் தயோசயனேட்டுகள் கரையாதவை. லெட் உப்பு எளிதில் கரைவதில்லை. CNS^- அயனி நிறமற்றது.

---

* வீழ்படிவை நீர்த்த (1 : 1) HCl-டன் வாயு அறையில் வினைப் படுத்தும்போது வெளிப்படும் H_2S-ஐக் கொண்டு S^{--} அயனியைக் கண்டறியலாம்.

1. சில்வர் நைட்ரேட், CNS^- அயனிகளை சில்வர் தயோசயனேட்டாக வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. இது வெண்ணிறமானது :

$$Ag^+ + CNS^- = \downarrow AgCNS$$

இவ் வீழ்படிவு நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரையாது. இதன் கரைதிறன் பெருக்கம் (1.16×10^{-12}) AgBr-னுடையதுடன் (7.7×10^{-13}) ஒத்துள்ளதால் NH_4OH-இல் சுமாராக கரைகிறது. AgBr போல் இது கிட்டத்தட்ட $(NH_4)_2CO_3$ கரைசலில் கரைவதில்லை.

2. மெர்க்குரிக் நைட்ரேட், $Hg(NO_3)_2$ மெர்க்குரிக் தயோசயனேட்டை வெண்ணிற வீழ்படிவாகக் கொடுக்கிறது. இவ்வீழ்படிவு மிகையான KCNS-இல் கரைந்து அணைவு சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$Hg(NO_3)_2 + 2KCNS = \downarrow Hg(CNS)_2 + 2KNO_3$$

$$Hg(CNS)_2 + 2KCNS = K_2[Hg(CNS)_4]$$

இவ்வினையின் அயனிச் சமன்பாடு

$$Hg^{++} + 4CNS^- = [Hg(CNS)_4]^{--}$$

3. ஃபெர்ரிக் உப்புகள்: CNS^- அயனிகளுடன் ஃபெர்ரிக் தயோசயனேட்டை* கொடுப்பதால் சிவப்பு நிறம் (அல்லது குறைவான செறிவுகளில் ஊதா நிறம்) தோன்றுகிறது :

$$Fe^{+++} + 3\,CNS^- \rightleftharpoons Fe(CNS)_3$$

$Fe(CNS)_3$-இன் நீராற்பகுப்பை குறைக்க கரைசலை அமிலப்படுத்த வேண்டும். இல்லையென்றால் கரைசலின் சிவப்பு நிறம் செம்பழுப்பாக அல்லது மஞ்சளாகக்கூட (மிகவும் நீர்த்த கரைசல்களில்) மாறுகிறது.

CNS^- செறிவு குறைவாயுள்ளபோது ஃபெர்ரிக் தயோசயனேட்டை கரிம கரைப்பான்களில் கரைத்து இலேசான நிறத்தை ஆழ்ந்ததாக்கலாம். அமைல் ஆல்கஹால், ஈத்தர் போன்ற கரிம

* காட்டியுள்ளதைவிட இவ்வினை உண்மையில் சிக்கலானது. வரிசையாக $Fe(CNS)^{++}$-லிருந்து $[Fe(CNS)_6]^{---}$ வரை அயர்ன் தயோசயனேட் அணைவுகள் தோன்றுகின்றன.

கரைப்பான்களைப் பயன்படுத்தல். நீரைவிட இவற்றில் இது அதிக மாக கரைகிறது.

இது CNS^--ஐ கண்டறிவதற்கான மிக முக்கியச் சோதனை. இருப்பினும் Fe^{+++}-டன் நிலையான அணைவுகளைக் கொடுக்கும் பல பொருள்கள் குறுக்கிடுகின்றன. இப்பொருள்களில் ஆக்சாலிக், டார்ட்டாரிக், சிட்ரிக், அசிட்டிக் அமிலங்கள், PO_4^{---}, F^- அயனிகள் அடங்கும். Fe^{+++}-ஐ $[Fe(CN)_6]^{==}$ அயனி பிரஷ்யன் நீலமாக வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. அயோடைடும் இருக்கக் கூடாது. ஏனென்றால் Fe^{+++}-ஆல் I^- ஏற்றமடைந்து தனி அயோடினாக மாறுகிறது. அப்போது $Fe(CNS)_3$-னுடையதைப் போன்ற பழுப்பு நிறம் தோன்றுகிறது. இப்பொருள்கள் அல்லது அயனிகளின் முன்னிலையில் CNS^--ஐ கண்டறிய கரைசலிலிருந்து $[Fe(CN)_6]^{==}$ அயனிகளை நீக்கவேண்டும். இதற்கு $ZnSO_4$ அல்லது $(CH_3COO)_2Zn$-டன் வினைப்படுத்தி வடிநீரை HNO_3 முன்னிலையில் $AgNO_3$ கரைசலுடன் சேர்க்க வேண்டும். இது CNS^- அயனி வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. கரைசலிலுள்ள பெரும்பாலான குறுக்கிடும் பொருள்களிலிருந்து இவ்விதம் பிரிகிறது. CNS^- அயனிகளை மீண்டும் கரைசலினுள் கொண்டு வரவும் I^- அயனிகளிலிருந்து பிரிக்கவும் வீழ்படிவை (இது AgCNS, AgCl, AgBr, AgI, Ag_2S-ஐ கொண்டிருக்கலாம்) KBr கரைசலுடன் குலுக்கு. பெரும்பாலான AgCNS குறைவாக கரையும் சில்வர் புரோமைடாக மாற்றப்பட்டு கரைசலில் CNS^- அயனிகள் தோன்றுகின்றன :

$$AgCNS + Br^- = AgBr + CNS^-$$

சில்வர் தயோசயனேட்டிற்கு மாறாக KBr-டன் வினைப் படுத்தும்போது சில்வர் அயோடைடு எந்த கணிசமான அளவும் AgBr-ஆக மாறுவதில்லை (ஏனென்றால் இதன் கரைதிறன் பெருக்கம் AgBr-னுடையதைவிட மிகக் குறைவாயுள்ளது). எனவே I^- அயனிகள் கரைசலினுள் செல்வதில்லை. ஆகையால் I^--லிருந்து CNS^--ஐ பிரித்து $FeCl_3$ கரைசலுடன் சேர்த்து கண்டறியலாம்.

மற்றொரு முறையில் பொட்டுத் தட்டில் வீழ்படிவின் ஒரு பகுதியை எடுத்து ஒரு சொட்டு $FeCl_3$ கரைசல் சேர்க்கப்படுகிறது. CNS^- இருந்தால் வீழ்படிவு ஊதா நிறமாவதைக் காணலாம்.

4. **H_2SO_4-டன் வினை :** தயோசயனேட்டுகளை நீர்த்த (1:1) H_2SO_4 சிதைத்து கார்பொனைல் சல்பைடை, CoS (நச்சுத்தன்மை உடையது) வெளிப்படுத்து. இது நீல நிறச் சுடருடன்எரிகிறது :

$$CNS^- + 2H^+ + H_2O = NH_4^+ + COS$$

அடர் சல்பூரிக் அமிலம் உலர்ந்த தயோசயனேட்டுகளை துரிதமாக சிதைக்கிறது. அப்போது பல வாயுக்களும் ஆவிகளும் வெளிப்படும். இவைகள் நெடியுடையவைகளாகவும் (COS, $HCOOH$, CS_2, CO_2, SO_2) சல்பரை கொடுப்பவைகளாகவும் உள்ளன.

5. ஆக்சிஜனேற்றிகள்: CNS^--லுள்ள சல்பரை பின்வருமாறு ஏற்றம் செய்கின்றன :

$$S^{-II} - 8e = S^{+VI}$$

நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலம்கூட தயோசயனேட்டுகளை சிதைக்கிறது :

$$3CNS^- + 10H^+ + 13NO_3^- = 16NO\uparrow + 3CO_2\uparrow + 3SO_4^{--} + 5H_2O.$$

CNS^--ஐ அமில அல்லது கார பெர்மாங்கனேட் ஏற்றம் செய்கிறது. அமிலக் கரைசலில் நிகழும் வினை :

$$6MnO_4 + 5CNS^- + 13H^+ = 6Mn^{++} + 5HCN\uparrow + 5SO_4^{--} + 4H_2O.$$

இச் சோதனைக்கு மிகவும் சிறிய அளவில் (1—2 சொட்டுகள்) தயோசயனேட் கரைசலைப் பயன்படுத்த வேண்டும். புகை நீக்கும் அறையில் சோதனையைச் செய்ய வேண்டும். ஏனென்றால் வெளிப்படும் HCN ஆவி மிகுந்த நச்சுத் தன்மை உடையது. வினையை நோக்கி அறிய அமிலப்படுத்திய தயோசயனேட் கரைசலுக்கு நீர்த்த பெர்மாங்கனேட்டு கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். பெர்மாங்கனேட்டின் நிறம் நீக்கப்படும்.

6. காப்பர் உப்புகள் (Cu^{++} அயனிகள்) தயோசயனேட்டுகளுடன் மரகதப் பச்சை நிறத்தை கொடுக்கின்றன. காப்பர் கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர்; மிகையான வினைப் பொருளுடன் $Cu(CNS)_2$ கறுப்பு நிற வீழ்படிவாகத் தோன்றுகிறது. சல்பூரஸ் அமிலத்தின் முன்னிலையில் வெண்மை நிற குப்ரஸ் உப்பு $Cu(CNS)_2$ தோன்றுகிறது ;

$$2CNS^- + 2Cu^{++} + SO_2 + 2H_2O = \downarrow Cu_2(CNS)_2 + SO_4^{--} + 4H^+$$

7. கோபால்ட் உப்புகள் Co^{++} அயனிகள் தயோசயனேட்டு களுடன் அமைல் ஆல்கஹாலில் கரைந்து நீல வளையத்தைக் கொடுக்கும் அணைவுச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன. (பகுதி 585 பார்). நீர்த்த $Co(NO_3)_2$ கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர்க்க வேண்டும். ஏனென்றால் மிகவும் அதிகமான CNS^- அயனி களின் முன்னிலையில்தான் $[Co(CNS)_4]^{=}$ அணைவு தோன்று கிறது.

8. சோடியம் நைட்ரேட், $NaNO_2$, நடுநிலைக் கரைசலில் தயோசயனேட்டுகளுடன் வினைப்படுவதில்லை. கனிம அமிலத்தால் கரைசலை அமிலப்படுத்தினால் ஆழ்ந்த நிறம் தோன்றி சிறிது நேரத்தில் மறைகிறது. இந்நிறம் தோன்றுவதற்கு CNS^- அயனி ஏற்றமடைவதுதான் காரணம். இவ்வினையின் வழி அறியப்பட வில்லை.

9. அமிலக் கரைசலில் **சிங்க் உலோகம்** தயோசயனேட்டுகளை ($AgCNS$ உள்பட) சிதைத்து ஹைட்ரஜன் சல்பைடையும் HCN-உம் கொடுக்கிறது.

$$Zn + CNS^- + 3H^+ = Zn^{++} + H_2S\uparrow + HCN\uparrow$$

இவ் வினையை புகை நீக்கும் அறையில் நிகழ்த்த வேண்டும்.

102. ஃபெரோசயனைடின், $[Fe(CN)_6]^{==}$ வினைகள்

ஃபெரோசயனைடு அயனி ஃபெரோசயனிக் அமிலத்தின், $H_4[Fe(CN)_6]$ நேர் அயனி. இந்த வீரியமிக்க அமிலம் வெண்மை யான படிக திண்மம், நீர், ஆல்கஹாலில் எளிதில் கரைகிறது. இது திண்ம நிலையில் நிலையானது, ஆனால் ஈரப் பசையிருந்தால் பிரஷ்யன் நீலமாக ஏற்றமடைவதால் நீலமாக மாறுகிறது. இதன் உப்புகளான ஃபெரோசயனைடுகள் மிகவும் நிலைத்தன்மை உடையவை; கார உலோகங்கள், கார மண் உலோகங்களின் ஃபெரோசயனைடுகள் மட்டும் நீரில் கரைகின்றன.* இவைகள் கிட்டத்தட்ட நடுநிலைக் கரைசல்களைக் கொடுக்கின்றன. பெரும் பாலான மற்ற ஃபெரோசயனைடுகள் கிட்டத்தட்ட கரைவதில்லை. அல்லது நீரிலும், நீர்த்த அமிலங்களிலும் இலேசாக கரைகின்றன.

---

* கால்சியம் அம்மோனியம் ஆகியவற்றின் இரட்டை உப்புகள் கரைவதில்லை; Ca^{++}-இன் பண்பறி சோதனையில் இவ்வினை பயன்படு கிறது.

$[Fe(CN)_6]^{==}$ அயனி பச்சையான மஞ்சள் நிறமானது. இதன் வினைகளை அறிய $K_4[Fe(CN)_6]$ கரைசலைப் பயன்படுத்து.

1. சில்வர் நைட்ரேட், $[Fe(CN)_6]^{==}$ அயனியுடன் சில்வர் ஃபெரோசயனைடை வெண்ணிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. இது நீர்த்த அசிட்டிக் அமிலத்திலும் அமோனியாவிலும் கிட்டத்தட்ட கரைவதில்லை :

$$4Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{==} = \downarrow Ag_4[Fe(CN)_6]$$

2. ஃபெரிக் உப்புகள் நடுநிலையான அல்லது இலேசான அமிலக் கரைசல்களில் பிரஷ்யன் நீலத்தை நீல நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன :

$$4Fe^{+++} + 3[Fe(CN)_6]^{==} = \downarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

இவ்வீழ்படிவு நீர்த்த HCl-இல் கரையாது, ஆனால் அடர் அமிலத்தில் கரைகிறது. இது ஆக்சாலிக் அமிலத்திலும் கரைந்து அணைவுச் சேர்மத்தை $H_3[Fe(C_2O_4)_3]$ கொடுக்கிறது. Fe^{+++} அயனிகளுடன் CNS^- இரத்தச் சிவப்பு நிற $Fe(CNS)_3$-ஐ கொடுப்பதால் $[Fe(CN)_6]^{==}$ அயனியின் இந்த மிக முக்கிய வினையில் குறுக்கிடுகின்றன. இவ்வினையை பொட்டுச் சோதனையாக செய்தால் குறுக்கிடும் விளைவை எளிதில் தவிர்க்கலாம்.

ஒரு வடிதாள் துண்டின்மீது ஒரு பூரித லெட் நைட்ரேட் கரைசலையும், ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலையும் ஒரு சொட்டு நீரையும் இதேவரிசையில் சேர். பொட்டின் நடுவில் லெட் ஃபெரோசயனைடு வீழ்படிவு தோன்றுகிறது. அப்போது Pb^{++}-ஆல் வீழ்படிவடையாத CNS^- அயனிகள் பொட்டின் விளிம்பிற்கு வெளியேற்றப்படுகின்றன. இவ்விதம் $[Fe(CN)_6]^{==}$ அயனிகளிலிருந்து பிரிக்கப்படுகின்றன. இப்போது பொட்டின் நடுப்பகுதியை $FeCl_3$ கரைசலால் நனைத்து நீர்த்த HCl-ஐ சேர். லெட் ஃபெரோசயனைடு பிரஷ்யன் நீலமாக மாற்றப்படுகிறது, பொட்டின் மையம் நீலமாகிறது.

3. குப்ரிக் உப்புகள் நடுநிலையான அசிட்டிக் அமிலக் கரைசல்களில் காப்பர் ஃபெரோசயனைடை செம்பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன. இது கனிம அமிலங்களிலும் அம்மோனியாவிலும் கரைகிறது :

$$2Cu^{++} + [Fe(CN)_6]^{==} = \downarrow Cu_2[Fe(CN)_6]$$

4. சிங்க் உப்புகள் காரங்களில் கரையும் வெண்ணிற வீழ்படிவை கொடுக்கின்றன :

$$3Zn^{++} + 2K^{+} + 2[Fe(CN)_6]^{==} = \downarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$$

$$K_2\,Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 12OH^{-}$$

$$= 2K^{+} + 2[Fe(CN)_6]^{==} + 3ZnO2^{--} + 6H_2O$$

5. ஃபெரஸ் சல்பேட் வெண்மையான வீழ்படிவாக $Fe_2[Fe(CN)_6]$-ஐ கொடுக்கிறது. இது சீராக பிரஷ்யன் நீலமாக ஏற்றமடைவதால் நீலமாக மாறுகிறது.

6. சல்பூரிக் அமிலம் (நீர்த்தது) குளிர்ந்த நிலையில் ஃபெரோசயனேடுகளை சிதைப்பதில்லை. அவைகளை கொதிக்க வைத்தால் சிதைந்து ஹைட்ரோசயனிக் அமிலத்தை கொடுக்கின்றன (மிகவும் நச்சுத்தன்மை உள்ளது, புகை நீக்கும் அறையை பயன்படுத்த வேண்டும்) :

$$[Fe(CN)_6]^{==} + 6H^{+} = Fe^{++} + 6HCN\uparrow$$

அடர் H_2SO_4 எல்லா ஃபெரோசயனேடுகளையும் சூடுபடுத்தும் போது சிதைக்கிறது :

$$[Fe(CN)_6]^{==} + 12H^{+} + 6H_2O = Fe^{++} + 6NH_4^{+} + 6CO\uparrow$$

சல்பூரிக் அமிலம் Fe^{++} அயனிகளை ஏற்றம் செய்கிறது, அது SO_2-ஆக ஒடுக்கமடைகிறது :

$$2Fe^{++} + SO_4^{--} + 4H^{+} = 2Fe^{+++} + 2H_2O + SO_2\uparrow$$

7. கடுங்காரங்கள் எல்லா கரையாத ஃபெரோசயனேடுகளையும் சிதைத்து கார உலோகங்களின் ஃபெரோசயனேடுகளையும் ஒத்த ஹைட்ராக்சைடுகளையும் கொடுக்கின்றன. சான்றாக,

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12OH^{-} = \downarrow 4Fe(OH)_3 + 3[Fe(CN)_6]^{==}$$

$$Cu_2[Fe(CN)_6] + 4OH^{-} = 2Cu(OH)_2 + [Fe(CN)_6]^{==}$$

8. ஏற்றிகள் : பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் அல்லது டைகுரோமேட், குளோரின், புரோமின் போன்ற ஏற்றிகள்

அமிலக் கரைசலில் $[Fe(CN)_6]^{----}$-ஐ $[Fe(CN)_6]^{---}$-ஆக ஏற்றம் செய்கின்றன, சான்றாக.

$$MnO_4^- + 5[Fe(CN)_6]^{----} + 8H^+$$
$$= Mn^{++} + 5[Fe(CN)_6]^{---} + 4H_2O$$

பெர்மாங்கனேட் கரைசல் நிற நீக்கம் அடைகிறது. காரக் கரைசலில் பெர்மாங்கனேட் $[Fe(CN)_6]^{----}$-ஆல் ஒடுக்கமடைந்து $MnO(OH)_2$-ஐ கொடுக்கிறது.

103. ஃபெரிசயனைடின், $[Fe(CN)_6]^{---}$ வினைகள்

ஃபெரிசயனைடு அயனி ஃபெரிசயனிக் அமிலத்தின், $H_3[Fe(CN)_6]$ நேர் அயனி. இந்த தனி அமிலம் பழுப்பு நிற படிகப் பொருள், நீரில் எளிதில் கரைகிறது. இருட்டறையில் வைத்திருந்தால் நிலையாக உள்ளது. ஆனால் வெளிச்சத்தில் வைத்திருந்தால் சிதைந்து ஹைட்ரோசயனிக் அமிலத்தை, HCN கொடுக்கிறது.

ஃபெரிசயனிக் அமிலம் வீரியமிக்க காரத்துவம் மூன்று உள்ள அமிலம், திறன்மிக்க ஏற்றி. கார, காரமண் உலோகங்கள், ஃபெரிக் அயர்ன், குரோமியம் III, அலுமினியம் ஆகியவற்றின் ஃபெரிசயனைடுகள் நீரில் கரைபவை. மற்ற ஃபெரிசயனைடுகள் நீர்த்த அமிலங்களில் கூட கரைவதில்லை. ஃபெரிசயனைடுகளின் கரைசல்கள் மஞ்சளான பழுப்பு நிறமுடையது. இவைகள் கிட்டத்தட்ட நடுநிலையாயுள்ள $K_3[Fe(CN)_6]$ கரைசலை சோதனைகளுக்கு பயன்படுத்து.

1. சில்வர் நைட்ரேட் $[Fe(CN)_6]^{---}$ அயனியுடன் ஆரஞ்சு நிற சில்வர் ஃபெரிசயனைடை வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது :

$$3Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{---} = \downarrow Ag_3[Fe(CN)_6]$$

இவ் வீழ்படிவு நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரையாது, ஆனால் அம்மோனியாவில் கரைகிறது. அம்மோனியாவுடன் நிகழும் வினை $Ag_3[Fe(CN)_6]$-ஐ $Ag_4[Fe(CN)_6]$-லிருந்து வேறுபடுத்திக் காட்டுகிறது.

2. பெரஸ் உப்புகள் நடுநிலை அல்லது அமிலக் கரைசல்களில் டர்ன்புல் நீலத்தை நீல நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கின்றன :

$$3Fe^{++} + 2[Fe(CN)_6]^{---} = \downarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

$Fe(CN)_6^{---}$ அயனியின் இந்த மிக முக்கியமான வினையில் உள்ள சிக்கல் காற்றில் ஃபெரஸ் உப்புகள் எளிதில் ஏற்றமடைவதால் Fe^{++}-டன் Fe^{+++} அயனிகளும் இருப்பதுதான்.$[Fe(CN)_6]^{==}$ அயனிகள் முன்னிலையில் Fe^{+++} பிரஷ்யன் நீலத்தை வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது. இதை $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$-லிருந்து தோற்றத்தால் பிரித்தறிய முடியாது. எனவே வினைப்பொருளின் தூய்மையை ($FeSO_4$) சோதிக்கவேண்டும். $[Fe(CN)_6]^{==}$ - காணும்போது $[Fe(CN)_6]^{---}$-உள்ளது என்று தவருக எண்ணவேண்டியிருக்கின்ற சூழ்நிலையை தவிர்க்கவே இது செய்யப்படுகிறது. NH_4CNS கரைசலுடன் ஃபெரஸ் உப்பு நிறத்தை கொடுக்கக் கூடாது. வினைப்பொருள் தூய்மையாக இல்லாவிட்டால் காரத்தின்முன்னிலையில் $MnSO_4$-டன் செய்யப்படும் கீழே விவரிக்கப் பட்டுள்ள சோதனையைக் கொண்டு $[Fe(CN)_6]^{---}$-அயனிகளை கண்டறியலாம்.

3. பெரிக் உப்புகள் வீழ்படிவை கொடுப்பதில்லை. ஆனல் பழுப்பு நிறத்தை ($[Fe(CN)_6]^{==}$-லிருந்து வேறுபட்டுள்ளது) கொடுக்கிறது.

4. சிங்க் உப்புகள் $[Fe(CN)_6]^{---}$-டன் $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$-ஐ மஞ்சள் நிற வீழபடிவாக கொடுக்கின்றன. இவ்வினையை பயன்படுத்தி CNS^-, Cl^-,Br^-, I^-,-லிருந்து $[Fe(CN)_6]^{---}$, $[Fe(CN)_6]^{==}$ ஆகியவற்றை பிரிக்கலாம். CNS^-, Cl^-, Br^-, I^- அயனிகளை வீழ்படிவு செய்யாத Cd^{++} அயனிகளாலும் இந்த நோக்கம் பூர்த்தி அடைகிறது.

5. காப்பர் சல்பேட், $CuSO_4$ பச்சை நிற வீழ்படிவாக $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$-ஐ கொடுக்கிறது.

6. ஏற்ற வினைகள் : ஃபெரிக் இரும்பை கொண்டுள்ள $[Fe(CN)_6]^{---}$ நேர்அயனி $[Fe(CN)_6]^{==}$ அயனியாக எளிதில் ஒடுக்கமடைவதால் திறன் மிக்க ஏற்றியாக உள்ளது. இது கரிமப் பொருள்களையும் (ஆக்சாலிக் அமிலம், செல்லுலோஸ், சர்க்கரை) அம்மோனியாவையும் எளிதில் ஏற்றமடையும் சல்பைடுகள்,

---

* $FeSO_4$ வினைப்பொருளிலிருந்து Fe^{+++} அயனிகளை நீக்க உலோக இரும்புடன் அல்லது ஹைட்ரசின் அல்லது ஹைட்ரசில் அமைன் சல்பேட்டு டன் கொதிக்க வைக்க வேண்டும். NH_4CNS-டன் Fe^{+++} அயனிக்கு எதிர் சோதனை கிடைக்கும்வரை கொதிக்க வைப்பதை தொடரவேண்டும், Fe^{+++} அயனிகளற்ற வினைப்படுத்தப்பட்ட $FeSO_4$ கரைசலை$[Fe(CN)_6]^{---}$ சோதனைக்கு உடனே பயன்படுத்தவும்.

(S^{---} அயனிகள்), சல்பைட்டுகள் (SO_3^{---} அயனிகள் முதலியவற்றையும்) ஏற்றம் செய்கிறது. ஃபெரோசயனேடுகள் காரக் கரைசலில் மிக எளிதில் வழக்கமாக ஏற்றமடைகின்றன. சில ஏற்றவினைகள் கீழே விவரிக்கப்பட்டுள்ளன.

(அ) Mn^{++}-ஐ $MnO(OH)_2$-ஆக ஏற்றம் செய்தல்: பொட்டுத் தட்டின் மேல் ஒரு சொட்டு $MnSO_4$ கரைசலையும் ஒரு சொட்டு 2N NaOH கரைசலையும் வை. இதன் விளைவாக தோன்றும் மாங்கனஸ் ஹைட்ராக்சைடை உடனே ஒரு சொட்டு ஃபெரிசயனேடு கரைசலுடன் சேர். $MnO(OH)_2$ தோன்றுவதால் வீழ்படிவு ஆழ்ந்த பழுப்பு நிறமாகிறது :

$$Mn(OH)_2+2[Fe(CN)_6]^{---}+2OH^- \\ = \downarrow MnO(OH)_2+2[Fe(CN)_6]^{==}+H_2O$$

$Mn(OH)_2$ வளிமண்டல ஆக்சிஜனால் ஏற்றமடைவதால் $[Fe(CN)_6]^{---}$ இல்லாவிட்டால் கூட வினைப்படும் கலவை சீராக பழுப்பு நிறமாகிறது. தவறு ஏற்படுவதை தவிர்க்க பொட்டுத் தட்டில் அடுத்தாற்போல் உள்ள பள்ளத்தில் ஒரு $MnSO_4$-ம் ஒரு சொட்டு கடுங்காரமும் வை. இந்த வெற்றுச் சோதனையின் வீழ்படிவு நிறத்தை சோதனையில் தோன்றும் நிறத்துடன் ஒப்பிடு.

இது மிகவும் முக்கியமான சோதனை. ஏனென்றால் Fe^{++}-ஆல் வினைப்படுத்துவது மட்டுமல்லாமல் இதைப் பயன்படுத்தி $[Fe(CN)_6]^{==}$-லிருந்து $[Fe(CN)_6]^{---}$-ஐ வேறுபடுத்தி அறியலாம். $[Fe(CN)_6]^{---}$ தவிர இந்நூலில் ஆராயப்படும் அயனிகளில் MnO_4^-, CrO_4^{--} அயனிகள்தான் இவ்வினையில் ஈடுபடும்.

(ஆ) I^- அயனிகள் I_2-ஆக ஏற்றமடைதல்: KI கரைசலை சல்பூரிக் அமிலத்தால் அமிலப்படுத்தி ஒரு சில சொட்டுகள் பென்சீன் அல்லது குளோரோஃபாம் சேர்த்து 1–2 சொட்டுகள் ஃபெரிசயனேடு கரைசலுடன் குலுக்கு. வெளிப்படும் அயோடினால் கரைப்பான் அடுக்கு கருஞ்சிவப்பு நிறத்தை அடைகிறது.

$$2Fe(CN)_6^{---}+2I^-=2[Fe(CN)_6]^{==}+I_2$$

பெரும்பாலான மற்ற MnO_4^-, CrO_4^{--}, NO_2^-, AsO_4^{---} ஏற்றி அயனிகள் இவ்வினையை கொடுக்கின்றன.

இ. பென்சிடீன் டைபெனில் அமைன் ஆகியவை $[Fe(CN)_6]^{---}$-ஆல் (மற்ற பல ஏற்றிகளாலும்) ஏற்றமடைந்து நீல நிறத்தை அல்லது வீழ்படிவை கொடுக்கின்றன.

7. கடுங்காரங்களும், கார்பனேட்டுகளும் (Na_2CO_3 போன்றவை) எல்லா கரையாத ஃபெரிசயனேடுகளையும் கொதிநிலையில் சிதைக்கின்றன; $[Fe(CN)_6]^{---}$ அயனி கரைசலினுள் செல்கிறது. கரைசலைக்கொண்டு அதை கண்டறியலாம் :

$$Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6OH^- = \downarrow 3Fe(OH)_2 + 2[Fe(CN)_6]^{---}$$

104. தொகுதி II நேர் அயனிகள் கலவைகளின் பகுப்பாய்வு

தொகுதி II நேர்அயனிகள் அவற்றின் சோதனைகளில் ஒன்றிற்கொன்று குறுக்கிடுகின்றன. சான்றாக S^{--} அயனிகள் (மற்ற ஒடுக்கிகளைப்போல்) I^-, Br^--ஐ தனி உப்பீனிகளாக ஏற்றமடையச் செய்து கண்டறிவதில் குறுக்கிடுகின்றன; CNS^--ஐ கண்டறிவதில் $[Fe(CN)_6]^{==}$, I^- அயனிகள் குறுக்கிடுகின்றன; Cl^--ஐ கண்டறிவதில் $[Fe(CN)_6]^{---}$ அயனிகள் குறுக்கிடுகின்றன. எனவே ஒரு கரைசல் தொகுதி II-இன் எல்லா நேர் அயனிகளையும் கொண்டிருந்தால் கீழே விவரிக்கப்பட்டுள்ள முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வு செய்முறையை பயன்படுத்த வேண்டும். இது பின்வருவனவற்றை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது. (அ) Zn^{++}-டன் வீழ்படிவடையச் செய்து S^{--}, $[Fe(CN)_6]^{==}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$ அயனிகளை பிரித்தல்; (ஆ) நைட்ரிக் அமிலக் கரைசலில் AgCl, AgBr, AgI, AgCNS ஆகியவற்றை வீழ்படிவடையச் செய்து மற்ற நேர் அயனிகளிலிருந்து Cl^-, Br^-, I^-, CNS^--ஐ பிரித்தல்.

வீழ்படிவடைந்த சில்வர் உப்புகளை KBr கரைசலுடன் சேர்த்தால் CNS^- அயனியை கரைக்கிறது. இதை $FeCl_3$-டன் கரைசலைக் கொண்டு சோதனை செய்து கண்டறியலாம். வீழ்படிவை $(NH_4)_2CO_3$ கரைசலுடன் சேர்த்து Cl^--ஐ கரைத்து KBr-ஆல் கண்டறியலாம். I^-, Br^- அயனிகளை Zn, H_2SO_4-இன் வினையால் கரைத்து குளோரின் நீர் சோதனையால் கண்டறியலாம்.

1. $[Fe(CN)_6]^{==}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$ அயனிகளுக்கு சோதனை

(அ) கரைசலின் ஒரு பகுதியை (1 மி. லி.) 2N HCl-ஆல் அமிலப்படுத்தி $FeCl_3$ கரைசலைச் சேர். பிரஷ்யன் நீலம்

$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ நீல நிற வீழ்படிவாக தோன்றினால் $[Fe(CN)_6]^{--}$ உள்ளதென்றறியலாம். CNS^- இருப்பது நிறத்தை அறிவதற்கு இடையூருக இருந்தால் $Pb(NO_3)_2$-டன் பொட்டுச் சோதனை செய்து $[Fe(CN)_6]^{--}$-ஐ அறியலாம் (பகுதி 102, 2 பார்).

(ஆ) கரைசலின் மற்றொரு பகுதியை (1 மி.லி.) 2N HCl-ஆல் அமிலப்படுத்தி Fe^{+++} அற்ற $FeSO_4$-ஐ சேர். அதாவது NH_4CNS-டன் நிறம் தோன்றக்கூடாது (சோதனை செய்).* டர்ன்புன் நீலம் $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ நீலநிற வீழ்படிவாக தோன்றினால் $[Fe(CN)_6]^{---}$** அயனிகள் உள்ளதென்று பொருள்.

போதுமான அளவு தூய்மையான $FeSO_4$ கிடைக்காவிட்டால் $[Fe(CN)_6]^{---}$-க்கு பின்வரும் சோதனையை பயன்படுத்தலாம். பொட்டுச் சோதனைத் தட்டில் ஒரு சொட்டு $MnSO_4$-ம் ஒரு சொட்டு 2N NaOH-ம் சேர்த்து சோதிக்க வேண்டிய கரைசல் 1—2 சொட்டுகள் சேர். $MnO(OH)_2$ பழுப்பு நிறமாகத் தோன்றினால் $[Fe(CN)_6]^{---}$ உள்ளதென்று காட்டுகிறது.*** நிறம் உடனே தோன்ருவிட்டால் வெற்றுச் சோதனை ஒன்றை செய்ய வேண்டும். (ப. 661 பார்),

2. S^{--}-கருச் சோதனை : 1 மி.லி. காரக் கரைசலை சோடியம் நைட்ரோபுருசைடு, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ கரைசலுடன் வினைப் படுத்து. சிவப்பான–கருஞ்சிவப்பு நிறம் S^{--} இருப்பதை குறிக்கிறது. SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$ இல்லாதபோது பின்வரும் சோதனையை மாற்று முறையாகப் பயன்படுத்தலாம். வாயு அறையின் அடிப் பக்க கண்ணாடிக் கிண்ணத்தில் 2—3 சொட்டுகள் கரைசலை 2—3 சொட்டுகள் 2N H_2SO_4-ஆல் அல்லது HCl-ஆல் அமிலப்படுத்தி உடனே மற்றொரு கண்ணாடிக் கிண்ணத்தால் மூடு. இக்கிண்ணத்தில் $(CH_3COO)_2Pb$ அல்லது Na_2PbO_2 கரைசலில் நனைத்த தாள் பொருத்தப்பட்டுள்ளது. தாள் கறுப்பானால் S^{--} உள்ளதென்றறியலாம்.

---

* ப. 661 அடிக் குறிப்பை பார்.

** முதலில் விழ்படிவு வெண்மையாகவும், பின்னர் நீலமாகவும் மாறினால் $[Fe(CN)_6]^{==}$ உள்ளதென்று பொருள் ($Fe_2[Fe(CN)_6]$ வீழ்படிவு வளிமண்டல ஆக்சிஜனுல் பிரஷ்யன் நீலமாக ஏற்றமடைகிறது).

*** Mn^{++}-ஐ $MnO(OH)_2$-ஆக ஏற்றம் செய்யும் $[Fe(CN)_6]^{---}$ போன்ற MnO_4^-, CrO_4^{--} அயனிகள் இருந்தால் இச்சோதனையை பயன்படுத்த இயலாது.

கரைசல் SO_4^{--} அல்லது $S_2O_3^{--}$-ஐ கொண்டிருந்தால் எதிர் விளைவை முடிவாக ஏற்றுக்கொள்ள இயலாது. ஏனென்றால் வெளிப்படும் ஹைட்ரஜன் சல்பைடு முழுவதும் அதே சமயத்தில் தோன்றும் SO_2-ஆல் ஏற்றமடைந்து தனி சல்பரை கொடுக்கிறது:

$$2H_2S+SO_2=2H_2O+\downarrow 3S$$

3. $[Fe(CN)_6]^{==}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$, S^{--} அயனிகளைப் பிரித்தல்: முன்னரே செய்த சோதனைகள் $[Fe(CN)_6]^{==}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$ அல்லது S^{--} நேர் அயனிகள் உள்ளன என்று காட்டினால் கரைசலின் ஒரு பகுதியிலிருந்து இவைகளை நீக்கு. இதைச் செய்ய நடுநிலையான அல்லது இலேசான காரக் கரைசலுக்கு $ZnSO_4$ அல்லது $(CH_3COO)_2Zn$ கரைசலைச் சேர்த்து சூடு செய். வீழ்படிவடைதல் முழுமையடைந்ததா என்று உறுதி செய்த பின்னர் வடிகட்டி வீழ்படிவை நீக்கு (இது $H_4[Fe(CN)_6]$, $H_3[Fe(CN)_6]$, H_2S, H_2CO_3, H_3PO_4 முதலிய அமிலங்களின் சிங்க் உப்புகளை கொண்டிருக்கும்). CNS^-, Cl^-, Br^-, I^-, $S_2O_3^{--}$ மற்ற நேர் அயனிகளைக் கொண்ட வடிநீரை 4-இன் படி ஆராய்க.

4. Cl^-, Br^-, I^-, CNS^--ஐ வீழ்படிவடையச் செய்தல் : சிங்க் உப்புகளிலிருந்து பெறப்பட்ட வடிநீரை ($[Fe(CN)_6]^{==}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$, S^{--} நேர் அயனிகள் இல்லையென்றால் 2—3 மி லி. மூலக் கரைசலை பயன்படுத்து) 6N HNO_3-ஆல் அமிலப்படுத்தி சில நிமிடங்கள் சூடு செய்து ($S_2O_3^{--}$-ஐ ஏற்றம் செய்ய) மிகையான $AgNO_3$-ஐ சேர். வீழ்படிவடைதல் முழுமையடைந்ததா என்று உறுதி செய். இல்லையென்றால் Cl^-, CNS^- அல்லது Br^- போன்ற சில நேர் அயனிகள் வீழ்படிவடையாமல் போகலாம். எனவே அவைகளை தவறவிடவேண்டியிருக்கும் (பகுதி 27-ஐ பார்). வீழ்படிவை ஒரு தடவை கழுவி 5, 6-இல் குறிப்பிட்டுள்ளபடி ஆராய்க. வடிநீரை நீக்கு.

5. CNS^--க்கு சோதனை : வீழ்படிவு $AgCl$, $AgBr$, AgI, $AgCNS$, S (நைட்ரிக் அமிலத்தால் $S_2O_3^{--}$ ஏற்றமடைவதால் தோன்றுகிறது) ஆகியவற்றை கொண்டிருக்கும். ஒரு சில மி.லி. நீரில் கலந்து மற்றொரு சோதனைக் குழாய்க்கு கலங்கல் கரைசலை சிறிதளவு எடுத்துக்கொண்டு KBr கரைசலுடன் குலுக்கு. பெரும்பாலான $AgCNS$, $AgBr$-ஆக மாறுகிறது, CNS^- அயனிகள் கரைசலுள் செல்கின்றன. வடிகட்டி வீழ்படிவை நீக்கு, வடிநீருக்கு $FeCl_3$ கரைசலை சேர். சிவப்பு நிறம் தோன்றினால் CNS^- உள்ளதென்று அறியலாம். வீழ்படிவின் ஒரு பகுதியை $FeCl_3$ கரைச

லுடன் நேரடியாக வினைப்படுத்து. இது ஊதா நிறமானால் CNS^- உள்ளது.

6. Cl^--க்கு சோதனை : வீழ்படிவடைந்த சில்வர் உப்புகளில் எஞ்சியுள்ளதை 12% $(NH_4)_2CO_3$ கரைசலுடன் ஒரு நிமிடம் குலுக்கு (NH_4OH-ஐ சேர்த்து $(NH_4)_2CO_3$ கரைசல் தயாரிக்கப்படுகிறது). கரையாத கசடை வடிகட்டி, கழுவி, 7-இன்படி ஆராய்க. வடிநீருக்கு KBr கரைசலை சேர்த்து கலக்கு. AgBr-ஆல் தோன்றும் அதிகமான கலங்கல் கரைசலில் Cl^- உள்ளதை காட்டுகிறது. குளோரைடு இல்லையென்றால் மிகவும் இலேசான கலங்கல் தோன்றுகிறது (ப. 637-இன் அடிக் குறிப்பை பார்).

7. I^-, Br^--க்கு சோதனை : I^-, Br-க்கு சோதனை செய்யு முன்பு சிங்க், சல்பூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி அவைகளை கரைசலினுள் செல்லும்படி செய். வீழ்படிவு AgCNS-ஐ கொண்டிருந்தால் இவ்வினையின்போது H_2S-ம் மிகவும் நச்சுத்தன்மையுள்ள ஹைட்ரோசயனிக் அமிலமும் தோன்றுகின்றன. ஹைட்ரோசயனிக் அமிலம் ஆவியாக வெளிப்படுகிறது. எனவே இவ்வினையை நல்ல புகை நீக்கும் அறையில் நிகழ்த்த வேண்டும். வீழ்படிவை H_2SO_4-டன் புகை நீக்கும் அறையில் வினைப்படுத்தி, சிறிதளவு சிங்க் தூளை சேர்த்து, நீர்த் தொட்டிமீது வைத்து வாயுக்கள் வெளிப்படுவது நிற்கும்வரை (H_2, H_2S, HCN) சூடு செய். சோதனைக் குழாயிலுள்ளதை இன்னும் சில நிமிடங்கள் சூடு செய்து H_2S வெளிப்படுவது நின்றுவிட்டதா என்பதை $(CH_3COO)_2Pb$ அல்லது Na_2PbO_2 கரைசலில் நனைத்த தாளால் உறுதிப்படுத்து. வடிகட்டி வீழ்படிவை நீக்கு (சில்வரும் மிகையான சிங்கும்). வடிநீரை குளோரின் நீர் அல்லது NaClO கரைசலுடன் பென்சீன் அல்லது குளோரோஃபாம் முன்னிலையில் வினைப்படுத்தி I^-, Br^--க்கு சோதனை செய். பகுதி 101-இல் விவரித்துள்ளபடி 1—2 மி.லி. கரைசலைக் கொண்டு இச்சோதனையை செய்ய வேண்டும். பின்வரும் சோதனையால் I^-, Br^- அயனிகளைக் கண்டறியலாம் :

(அ) அயோடைடுக்கு, KNO_2-டன் ஸ்டார்ச் முன்னிலையில் சோதனை (பகுதி 99, 5);

(ஆ) புரோமைடுக்கு, Br^--ஐ Br_2-ஆக ஏற்றம் செய்தபின் ஃபுச்சினுடன் சோதனை (பகுதி 98, 4).

குறிப்பு : I^-, Br^- அயனிகளுக்கு சோதனை செய்யும்போது மிகச் சிறிய அளவு கரைசலை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும்; இல்லையென்றால் எல்லா அயோடினையும் வெளியேற்ற மிகுந்த அளவு

குளோரின் நீர் அல்லது NaClO கரைசல் தேவைப்படும்; எனவே Br^- அயனி எளிதில் தவற விடப்படும்.

சில வேளைகளில் சிங்க், H_2SO_4 வினையால் CNS^- அயனிகள் HCN-ஆக மாறுவது முழுமை அடையாது போகலாம். தயோசயனேட் அயனிகள் இருந்தால் I^-, Br^--ஐ கண்டறிதல் குறுக்கிடுகின்றன, ஏனென்றால் CNS^--இன் ஏற்றத்திற்கும் குளோரின் நீர் உட்கொள்ளப்படுகிறது. I^-, Br^-க்கு குளோரின் நீர் சோதனை எதிராயிருந்தால் அந்த சோதனைக் குழாயிற்கு ஒரு சொட்டு KI அல்லது KBr கரைசலைச் சேர்த்து குலுக்கிய பின் கரிம கரைப்பானின் அடுக்கு தகுந்த நிறத்தை அடைந்தால் கரைசலில் குறுக்கிடும் பொருள்கள் இல்லை, I^-, Br^- இல்லை என்று ஊகித்தது சரி என்பது முடிவு.

மாறாக கரைசலினுள் புகுத்தப்பட்ட I^- அல்லது Br^- அயனிகளை கண்டறியாது போனால் கரைசலில் ஒடுக்கி (CNS^- அயனிகள் அல்லது H_2S) இருக்கவேண்டும். இத்தறுவாயில் 7-இன்படி சில்வர் உலோகத்தை பிரித்த பின்னர் கிடைக்கும் வடிநீரின் மற்றொரு பகுதியை H_2SO_4 முன்னிலையில் $KMnO_4$-ஆல் கரைசலிலுள்ள ஒடுக்கியை ஏற்றம் செய். ஒரு சொட்டு $KMnO_4$ கருஞ்சிவப்பு அல்லது மஞ்சளான பழுப்பு நிறம் தோன்றும் வரை புகைநீக்கும் அறையில் $KMnO_4$-ஐ சேர். இந்நிறத்தை 1—2 சொட்டுகள் நீர்த்த $Na_2S_2O_3$ கரைசலை சேர்த்து (மிகையாயிருந்தால் தீமை) நீக்கு. பின்னர் வழக்கமான முறையில் கரைசலைக்கொண்டு I^-, Br-க்கு சோதனை செய்.

தொகுதி III நேர் அயனிகள்

தொகுதி III-இல் NO_3^- (நைட்ரேட்), NO^-_2 (நைட்ரைட்) CH_3COO^- (அசிட்டேட்), MnO_4^- (பெர்மாங்கனேட்)-ம் மற்ற சில நேர் அயனிகளும் அடங்கும். இந்த தொகுதியின் வேறுபடுத்தும் தன்மை பேரியம் சில்வர் உப்புகள் (இந்த நேர் அயனிகளினுடையவை) கரைபவைகளா யிருப்பதுதான். எனவே தொகுதி III நேர்அயனிகள் $AgNO_3$ அல்லது $BaCl_2$-ஆல் வீழ்படிவடைவதில்லை. சில்வர் உப்புகளில் மிகவும் குறைவாக கரைவது $AgNO_2$-ம் $CH_3COO\,Ag$-ம் ஆகும். இவைகள் செறிவு மிகுந்த கரைசல்களில் வீழ்படிவடையும். இருப்பினும் நீருடன் விளாவி சூடு செய்தால் இவைகள் எளிதில் கரைகின்றன. தொகுதி III-க்கு பொதுவான தொகுதி வினைப்பொருள் இல்லை. NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^- நேர்அயனிகள் நிறமற்றவை. MnO_4^- ஊதா கருஞ்சிவப்பு.

105. நைட்ரேட்டின், NO_3^- வினைகள்

நைட்ரிக் அமிலத்தின் HNO_3 நேர் அயனி NO_3^- அயனியாகும். இந்த அமிலம் வீரியமிக்க கனிம அமிலங்களில் ஒன்று. நைட்ரிக் அமிலமும் திறன்மிக்க ஆக்சிஜனேற்றி, பல்வேறுபட்ட ஒடுக்கிகளை ஏற்றம் செய்யக்கூடியது. ஆகையால் HCl, H_2SO_4 ஆகியவற்றில் கரையாத பல உலோகங்களும் உலோகக் கலவைகளும் இதில் கரைகின்றன. பல சல்பைடுகள் முதலியவற்றை கரைக்கவும் இது பயன்படுகிறது. இதனுடைய வழக்கமான ஒடுக்க விளைபொருள் நைட்ரஜன் டைஆக்சைடு, NO_2-ம் நைட்ரிக் ஆக்சைடு, NO-ம் ஆகும். பல்வேறு பொருள்கள் அடர் HNO_3-ஆல் ஏற்றமடையும் போது முந்தியது உண்டாகிறது. ஆனல் நீர்த்த அமிலத்தை பயன்படுத்தும்போது பிந்தியது தோன்றுகிறது. சில தறுவாய்களில் நைட்ரிக் அமிலம் மேலும் ஒடுக்கமடைந்து நைட்ரஜன் N_2 அல்லது அம்மோனியா, NH_3 கூட உண்டாகிறது (NH_3 மிகையான அமிலத்துடன் NH_4NO_3 உப்பை கொடுக்கிறது.)

பிஸ்மத், மெர்க்குரி ஆகியவற்றின் கார நைட்ரேட்டுகள் சில கரிம காரங்களின் நைட்ரேட்டுகள் ஆகியவற்றை தவிர HNO_3 அமிலத்தின் மற்ற எல்லா உப்புகளும் (நைட்ரேட்டுகள்) நீரில் கரைகின்றன. ஆகவே NO_3^- அயனியை கண்டறிய ஏற்ற வினைகள் முழுவதும் பயன்படுகின்றன.

1. காப்பர், சல்பூரிக் அமிலத்துடன் வினை: நைட்ரேட் கரைசலுக்கு அடர் H_2SO_4-ம் காப்பர் உலோகத் துண்டு ஒன்றும் சேர்த்து சூடு செய். பழுப்பு நிற (NO_2) வாயு வெளிப்படுகிறது. சோதனைக் குழாயை வெள்ளை தாள்மீது பிடித்து மேலிருந்து நோக்கினல் இதை எளிதில் காணலாம். வினை மிகவும் வீரியமாக இல்லாமல் பார்த்துக்கொள்ள வேண்டும். வினையின் சமன்பாடுகள் :

$$2NO_3^- + 8H^+ + 3Cu = 3Cu^{++} + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

$$2NO + O_2 \text{ (வளிமண்டலம்) } = 2NO_2$$

2. $FeSO_4$-டன் வினை: சிறிதளவு நைட்ரேட் கரைசலை $FeSO_4$ கரைசலுடன் சேர்த்து குலுக்கு. சோதனைக் குழாயை இப்போது சாய்த்து அடர் H_2SO_4-ஐ கவனமாக ஊற்று. திரவங்கள் முடிந்தவரை கலக்காமல் பார்த்துக்கொள்ளவேண்டும்.

H_2SO_4, $FeSO_4$ அடுக்குகளுக்கு இடையே பழுப்பு வளையம் தோன்றுகிறது.

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

இவ்வினையில் தோன்றும் NO, $FeSO_4$-டன் பழுப்பு நிறமான நிலைத்தன்மையற்ற அணைவுச் சேர்மம் ஒன்றை கொடுக்கிறது. இதன் வாய்பாடு $[Fe(NO)]SO_4$.

அயோடைடுகளும், புரோமைடுகளும் இவ்வினையில் குறுக்கிடுகின்றன, ஏனென்றால் இவ்வளையத்தின் நிறமுள்ள தனி I_2, Br_2-ஐ இவை கொடுக்கின்றன. CrO_4^{--}, MnO_4^-, $[Fe(CN)_6]^{---}$, $[Fe(CN)_6]^{==}$, CNS^-, $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--} அயனிகளும் இருக்கக் கூடாது.

NO_2^- அயனியும் நீர்த்த H_2SO_4-டன் CH_3COOH-டன் கூட இவ்வினையில் ஈடுபடுகிறது.

3. அம்மோனியாவாக ஒடுங்குதல்: ஒரு சோதனைக் குழாயிலுள்ள நைட்ரேட் கரைசலுக்கு அடர் காரக் கரைசலை சேர். சிறிது சிங்க் தூளை சேர் (ஒரு பேனாக் கத்தியால் எவ்வளவு எடுக்க முடியுமோ அவ்வளவு சிங்க் தூளை). சோதனைக் குழாயை 1 cm நீளத்திற்கு பஞ்சினால் அடை (மிகவும் இறுக்கமாக அல்ல). இந்த பஞ்சு வெளிப்படும் வாயுவால் எடுத்துச் செல்லப்படும் காரத்தை நீக்குகிறது. ஒரு ஈரமான லிட்மஸ் தாளை அல்லது பினாப்தலின் தாளை பஞ்சு அடைப்பானின் மேல் வைத்து சோதனைக் குழாயை சூடு செய்.

இச்சூழ்நிலையில் NO_3^- அயனி NH_3-ஆக ஒடுக்கப்பட்டு லிட்மஸ் தாளை நீலமாகவும், பினாப்தலினை சிவப்பாகவும் மாற்றுகிறது. இதன் சமன்பாடு

$$NaNO_3 + 4Zn + 7NaOH = NH_3\uparrow + 4Na_2ZnO_2 + 2H_2O.$$

சிங்குக்கு பதில் அலுமினியம் தூளை பயன்படுத்தினால் வினை முனைப்பாக இருப்பதால் நீர்த்த காரக் கரைசலுடன் சூடுபடுத்தாமல் வினையை நிகழ்த்தவேண்டும். இதன் சமன்பாடு:

$$3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 2H_2O = 3NH_3\uparrow + 8AlO_2^-$$

இவ்வினையால் NO_3^--ஐ கண்டறிவதில் NH_4^+ இருந்தால் குறுக்கிடுகிறது. முதலில் காரத்துடன் சூடு செய்து அம்மோனியம் அயனிகளை நீக்கு. நைட்ரஜனை பெற்றுள்ள மற்ற எல்லா நேர் அயனிகளும் (NO_2^-, CNS^-, $[Fe(CN)_6]^{--}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$ போன்றவை) அலுமினியத்தால் NH_3-ஆக ஒடுக்கமடைவதால் குறுக்கிடுகின்றன.

4. $MnCl_2$-டன் வினை : நைட்ரேட் கரைசலை அதைப்போல் இரண்டு மடங்கு கன அளவு HCl-இல் உள்ள பூரித $MnCl_2$ கரைசலை சேர்த்தால் $[MnCl_6]^{--}$ அணைவு அயனிகள் தோன்றுவதால் கரைசல் பழுப்பு நிறமாகிறது.

$$3MnCl_6+12HCl+2HNO_3$$
$$=3H_2[MnCl_6]+4H_2O+2NO\uparrow$$

MnO_4^-, CrO_4^{--} போன்ற மற்ற சில ஏற்றிகளும் இவ்வினையில் ஈடுபடுகின்றன. NO_2^- அயனி திரவத்தில் கரைந்துள்ள NO_2 வாயுவின் காரணமாக மஞ்சள் நிறத்தை கொடுக்கிறது.

5. NO_3^--ஐ NO_2^--ஆக ஒடுக்குதல் : நைட்ரேட்டுகள் CH_3COOH முன்னிலையில் சிங்க் உலோகத்தால் நைட்ரைட்டாக ஒடுக்கமடைகின்றன :

$$NO_3^-+Zn+2CH_3COOH=NO_2^-+Zn^{++}$$
$$+2CH_3COO^-+H_2O.$$

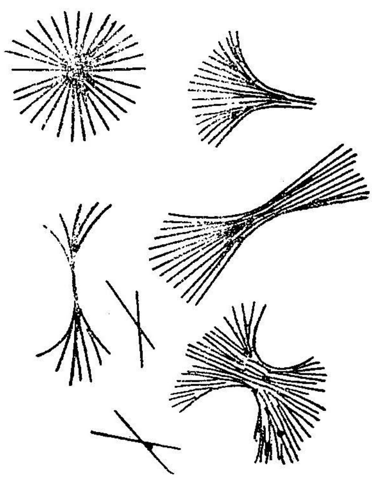
NO_2^- தோன்றுவதை அதன் தனிச் சிறப்பு வினைகளால் கண்டறியலாம் (பகுதி 106).

6. டைபெனில் அமைனுடன், $(C_6H_5)_2NH$, வினை : நன்கு கழுவப்பட்டு உலர்த்தப்பட்ட கண்ணாடிக் கிண்ணத்தில் டைபெனில் அமைனுடைய அடர் H_2SO_4 கரைசலை 4—5 சொட்டுகள் வை. கண்ணாடித் தண்டின் முனையால் மிகச் சிறிய அளவு நைட்ரேட் கரைசலை சேர்த்து கலக்கு. NO_3^- இருந்தால் தோன்றும் நைட்ரிக் அமிலத்தால் டைபெனில் அமைன் ஏற்றமடைவதால் ஆழ்ந்த நீல நிறம் கிடைக்கிறது.

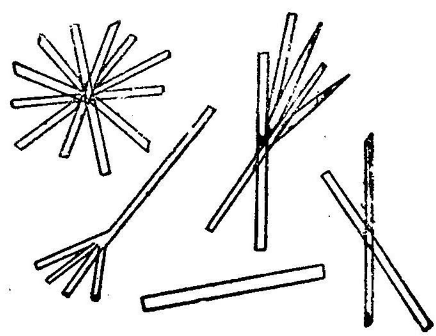
போதுமான அளவு அதிகமான ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் கொண்ட NO_2^-, CrO_4^{--}, MnO_4^-, $[Fe(CN)_6]^{---}$, Fe^{+++}

போன்ற ஏற்றிகளும் இவ்வினையைக் கொடுக்கிறது. I^- அயனிகள் இருந்தால் சல்பூரிக் அமிலத்தால் I_2-ஆக ஏற்றமடைவதால் NO_3^- அயனிகளின் நிறத்தை மறைக்கக்கூடும்.

7. **நுண்படிக ஆய்வுச் சோதனை :** 5% அசிட்டிக் அமிலத்தில் ஒரு சொட்டு 10% நைட்ரான் எனப்படும் ($C_{20}H_{16}N_4$ nitron) கரிம காரத்தின் கரைசலை சேர்த்து ஒரு சொட்டு நைட்ரேட் கரை



படம் 46. நைட்ரோன் நைட்ரேட்டின் படிகங்கள்



படம் 47. நைட்ரோன் நைட்ரைட்டின் படிகங்கள்

சலுடன் வினைப்படுத்து. தனிச் சிறப்பான ஊசி வடிவ படிகங்கள் (நைட்ரான் நைட்ரேட் $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$) கொத்து கொத்தாக தோன்றுகின்றன. நுண்நோக்கியால் பார்க்கும்போது அவைகளின் உருவம் படம் 46-இல் காட்டியுள்ளபடி இருக்கின்றன. இச் சோதனையால் 0·025μg NO_3^--ஐ கண்டறியலாம். விளாவுதல் எல்லை 1 : 120,000.

இங்கு ஆராய்ந்த நேர் அயனிகளில் NO_2^- (படம் 47) CNS^-, I^- அயனிகளும் நைட்ரானுடன் படிக வீழ்படிவுகளைக் கொடுக்கின்றன. இருப்பினும் இந்த வீழ்படிவுகளை NO_3^- அயனி கொடுக்கும் படிகங்களிலிருந்து எளிதில் பிரித்தறியலாம்.

106. நைட்ரைட்டின் NO_2^- வினைகள்

நைட்ரஸ் அமிலத்தின், HNO_2 நேர் அயனிதான் NO_2^- அயனி. தனி நைட்ரஸ் அமிலம் குளிர்ந்த நீர்க் கரைசல்களில்தான் இருக்க முடியும். ஏனென்றால் இது எளிதில் நீரிலியாகவும் நீராகவும் சிதைகிறது :

$$2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O.$$

நைட்ரஸ் நீரிலியும் நிலைத்தன்மை அற்றது, குறைந்த வெப்ப நிலையில்தான் காணப்படுகிறது. அறை வெப்ப நிலையில் இது உடனே சிதைந்து நைட்ரிக் ஆக்சைடு, நைட்ரஜன் டைஆக்சைடு ஆகியவற்றை கொடுக்கிறது.

$$N_2O_3 = NO + NO_2$$

நைட்ரைட்டுகள் HNO_2-ஐ விட நிலைத்தன்மையை அதிகமாக பெற்றுள்ளன. இவைகளெல்லாம் நீரில் எளிதில் கரைகின்றன. சில்வர் நைட்ரைட் மற்றவைகளைவிட குறைவாகக் கரைகிறது. ஆனால் சூடு செய்யும்போது எளிதில் கரைகிறது. NO_2^- அயனியை கொண்ட $K_3[Co(NO_2)_6]$, $(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$ முதலிய சில அணைவு உப்புகள் சுமாராக கரைபவை.

நைட்ரிக் அமிலத்திற்கு மாறாக நைட்ரஸ் அமிலம் வீரியமற்றது ($K = 4 \times 10^{-4}$).

மேலே விவரிக்கப்பட்டுள்ள நைட்ரேட் அயனியின் சோதனைகளில் நைட்ரைட் அயனிகளும் ஈடுபடுகின்றன (5 நீங்கலாக). பின்வரும் சோதனைகளால் நைட்ரேட்டிலிருந்து நைட்ரைட்டை பிரித்தறியலாம்.

1. அமிலங்கள் எல்லா நைட்ரைட்டுகளையும் சிதைத்து பழுப்பு நிற NO_2 வாயுவை கொடுக்கின்றன :

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_2$$

$$2HNO_2 = NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2O$$

2. பொட்டாசியம் அயோடைடு, KI நீர்த்த H_2SO_4 முன்னிலையில் நைட்ரைட்டுகளால் தனி I_2-ஆக ஏற்றமடைகிறது (பகுதி 99, 5). போதுமான அளவு அதிகமான ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்

தங்களை கொண்ட MnO_4^-, CrO_4^{--}, $[Fe(CN)_6]^{--}$, AsO_4^{---} போன்ற ஏற்றிகளும் (செறிவுமிக்க அமிலக் கரைசலில்) மற்றும் சில ஏற்றிகளும் I^- அயனிகளுடன் இதே விளைவை ஏற்படுத்து கின்றன.

3. **$KMnO_4$-டன் வினை :** HNO_2-இல் நைட்ரஜன் நடுத்தர மான இணைதிறனை பெற்றிருப்பதால் இணைதிறனை அதிகரிக்கவும் குறைக்கவும் முடியும். NO_2^- அயனி ஏற்றமும் அடைகிறது, ஏற்றியாகவும் செயல்படுகிறது (மேலே விவரிக்கப்பட்டுள்ள வினை யிலுள்ளதைப்போல்). H_2SO_4-ஆல் அமிலப்படுத்திய நைட்ரைட் கரைசலை சூடு செய்து பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் கரைச லால் ஏற்றமடையச் செய்யலாம் :

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5NO_3^- + 2Mn^{++} + 3H_2O$$

இவ்வினையின் காரணமாக $KMnO_4$ கரைசலின் நிறம் மறை கிறது. போதுமான அளவு குறைவான ஏற்ற மின்னழுத்தங் களுடைய (S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, $C_2O_4^{--}$, CNS^-, AsO_3^{---}, $[Fe(CN)_6]^{==}$, I^-, Br^- போன்ற) மற்ற பல ஒடுக்கிகளாலும் $KMnO_4$-இன் நிறம் மறைகிறது என்பது நினைவிருக்கலாம். காரக் கரைசல்களில் பெர்மாங்கனேட் NO_2^- அயனிகளால் ஒடுக்க மடைவதில்லை.

4. **நிறச் சோதனை :** NO_2^- அயனிக்கான மிக நுட்பமான சோதனை பிரகாசமான அஜோ சாயம் (azo dye) உண்டாவதை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது. இச்சோதனையை செய்ய நைட் ரைட் கரைசலுக்கு (நடுநிலை அல்லது அசிட்டிக் அமிலத்தில்) சல்பனிலிக் அமிலம், α-நாப்தைல்அமைன்* கரைசல்களைச் சேர். உடனே அல்லது சிறிது நேரம் கழித்து (NO_2^--இன் அளவைப் பொருத்து) தனிச் சிறப்பான சிவப்பு நிறம் தோன்றினால் NO_2^- உள்ளதென்றறியலாம்.

நைட்ரைட் இல்லையென்றால் NO_3^--ஐ கண்டறிய இச்சோதனை பயன்படுகிறது. அதற்கு NO_3^--ஐ CH_3COOH முன்னிலையில் சிங்க் தூளால் ஒடுக்கவேண்டும் (பகுதி 105, 5).

---

* சல்பனிலிக் அமிலத்தின் வாய்பாடு $H_2N-C_6H_4-SO_3H$. α-நாப் தைல் அமைனுடையதுவாய்பாடு $C_{10}H_7-NH_2$. வினையின் விளைபொருளின் வாய்பாடு: $H_2N-C_{10}H_6-N=N-C_6H_4-SO_3H$.

5. NO_2^--ஐ நீக்க கரைசலை திண்ம NH_4Cl-டன் அல்லது $(NH_4)_2SO_4$-டன் கவனமாக சூடு செய்ய வேண்டும். பின்வரும் வினை நிகழ்கிறது :

$$NH_4^+ + NO_2^- = N_2\uparrow + 2H_2O.$$

யூரியா, $CO(NH_2)_2$, அமிலக் கரைசலில் அம்மோனியம் உப்புகளுடன் இதே முறையில் வினைப்படுகிறது :

$$2NO_2^- + 2H^+ + CO(NH_2)_2 = 3H_2O + CO_2\uparrow + 2N_2\uparrow$$

இவ் வினையைப் பின்வருமாறு செய். சுமார் 0·5 கி. யூரியாவை 1 மி.லி. நைட்ரைட் கரைசலில் கரைசலை 1 மி.லி. 2N H_2SO_4-க்கு சிறிது சிறிதாக சேர். ஒரு தடவை கரைசலில் சேர்த்ததும் நிகழும் வீரியமிக்க வினை ஓய்ந்தபின் மற்றொரு தடவை கரைசலை சேர். கரைசல் முழுவதையும் சேர்த்தபின் கரைசலை வைத்திருந்து ஒரு பகுதியை எடுத்து ஸ்டார்ச் முன்னிலையில் KI-டன் வினைப்படுத்தி NO_2^--க்கு சோதனை செய்.

NO^-_2-ஐக் குறிப்பாக அம்மோனியம் உப்புகளுடன் வினைப்படுத்தி நீக்கும்போது சிறிதளவு NO_3^--ஆக ஏற்றமடைகிறது என்பது குறிப்பிடத்தக்கது. கரைசலிலிருந்து NO_2^--ஐ மேற்கூறியபடி நீக்கிய பின்னர்தான் நைட்ரேட்டை நைட்ரைட் முன்னிலையில் கண்டறியலாம்.

நைட்ரைட்டுகள் எளிதில் ஏற்றமடைவதால் கணிசமான அளவு நைட்ரைட்டை கொண்ட கரைசல்கள் பெரும்பாலும் NO_3^- அயனிகளையும் கொண்டிருக்கும். எனவே NO_2^-க்கு நம்பத்தக்க வினை அமைவதில்லை.

மிகச்சிறிய அளவு NO_2^- முன்னிலையில் அதிகமான அளவு NO_3^--ஐ கண்டறிவதுதான் நிச்சயமாயிருக்கும். இந்நோக்கத்தை நிறைவேற்ற முதலில் $CO(NH_2)_2$ அல்லது அம்மோனியம் உப்புடன் வினைப்படுத்தி NO_2^--ஐ நீக்கியபின் நுட்பத்தன்மையற்ற சோதனையை (சான்றாக பகுதி 105, 1-இல் விவரிக்கப்பட்டுள்ள Cu, H_2SO_4-டன் செய்யும் வினை) NO_3^--க்கு பயன்படுத்தலாம். இருப்பினும் சோதனை மிகவும் தெளிவாக இருந்தால் தான் NO_3^-ஐ கண்டறியலாம்.

6. நுண்படிக ஆய்வுச் சோதனை : பொட்டாசியம், லெட், ஈரினை திறன் காப்பர் ஆகியவற்றின் அசிட்டேட்டுகளைக் கொண்ட

CH_3COOH-ஆல் அமிலப்படுத்திய கரைசலின் ஒரு சொட்டுக்கு NO_2^--க்கு சோதனை செய்யவேண்டிய பொருளின் ஒரு சிறு படிகத்தை சேர். நாம் முன்பே கண்ட (படம் 6 பார்) $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$-இன் கறுப்பு நிற கன சதுர படிகங்கள் தோன்றுகின்றன. கண்டறியத்தக்க குறைந்தபட்சம் 0.75 μg NO_2^-. விளாவுதல் எல்லை 1:1,500. நைட்ரேட் அயனி குறுக்கிடுவதில்லை.

107. அசிட்டேட்டின், CH_3COO^-, வினைகள்

அசிட்டேட் அயனி அசிட்டிக் அமிலத்தின், CH_3COOH நேர் அயனி. இந்த அமிலத்தின் காரத்துவம் ஒன்று ($K = 1.86 \times 10^{-5}$) இதன் பெரும்பாலான உப்புகள், அசிட்டேட்டுகள் நீரில் எளிதில் கரைகின்றன. சில்வர் அசிட்டேட் மற்றவைகளைவிட குறைவாக கரைகிறது. $CH_3COO(OH)_2Fe$, $CH_3COO(OH)_2Al$ போன்ற கார உப்புகள் சுமாராக கரைபவை.

1. **சல்பூரிக் அமிலம்** அசிட்டேட்டுகளிலிருந்து தனி CH_3COOH-ஐ வெளியேற்றுகிறது. சூடு செய்யும் போது அசிட்டிக் அமிலம் ஆவியாகிறது. இதன் மணத்தைக் கொண்டு இதைக் கண்டறியலாம். தனி அசிட்டிக் அமிலம் தோன்றுவதை அடிப்படையாகக் கொண்ட சோதனையை திண்மப் பொருளை சிறிதளவு திண்ம $NaHSO_4$ அல்லது $KHSO_4$-டன் கடைந்தும் செய்யலாம்.

2. **எத்தில் அசிட்டேட்டும் அமைல் அசிட்டேட்டும் தோன்றுதல் :** திண்ம உப்பிற்கு அல்லது அசிட்டேட் கரைசலுக்கு அடர் H_2SO_4-ம் எத்தில் ஆல்கஹாலும் சேர்த்து கலவையை நீர்த் தொட்டிமீது 1–2 நிமிடங்கள் சூடு செய்து ஒரு முகவையிலுள்ள குளிர்ந்த நீருக்கு திரவத்தை ஊற்று. எத்தில் அசிட்டேட் ($CH_3COOC_2H_5$) தோன்றியிருந்தால் அதன் இனிய மணத்தைக் கொண்டு கண்டறியலாம். இவ்வினை பின்வரும் சமன்பாடுகளால் குறிப்பிடப்படுகிறது.

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2CH_3COOH$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

எத்தில் ஆல்கஹாலுக்குப் பதில் அமைல் ஆல்கஹாலை ($C_5H_{11}OH$) பயன்படுத்தினால் அமைல் அசிட்டேட் $CH_3COO\ C_5H_{11}$ தோன்றுகிறது. இது பேரிக்காயின் மணத்தை பெற்றுள்ளது.

3. ஃபெரிக் குளோரைடு: CH_3COONa கரைசலுக்கு சிறிதளவு $FeCl_3$ கரைசலை சேர்த்தால் $(CH_3COO)_3Fe$ தோன்றுவதால் செம்பழுப்பு நிறம் தோன்றுகிறது. கரைசலை நீரால் விளாவி சூடு செய்தால் கார உப்பு வீழ்படிவடைகிறது :

$$(CH_3COO)_3Fe + 2H_2O$$
$$= \downarrow CH_3COO(OH)_2Fe + 2CH_3COOH$$

கரைசல் நடுநிலையாக இருக்கவேண்டும்; Fe^{+++}-அயனியை வீழ்படிவடையச் செய்யும் CO_3^{--}, SO_3^{--}, PO_4^{---}, $[Fe(CN)_6]^{==}$ முதலிய நேர் அயனிகள் இருக்கக்கூடாது. (CNS^-, I^- அயனிகளும் இருக்கக்கூடாது; Fe^{+++} அயனிகளால் அயோடைடு ஏற்றமடைந்து I_2-ஐ கொடுப்பதால் சோதனையில் நாம் எதிர்பார்க்கும் நிறத்தை ஒத்த செம்பழுப்பு நிறம் தோன்றுகிறது). நடுநிலைக் கரைசலுக்கு $AgNO_3$ அல்லது Ag_2SO_4 கரைசலை சேர்த்து இந்த அயனிகளையெல்லாம் நீக்கலாம். இருப்பினும் இங்கு கணிசமான அளவு சில்வர் உப்புகளை பயன்படுத்தவேண்டியுள்ளது. எனவே இன்றியமையாததாக இருந்தாலொழிய இச்சோதனையை பயன்படுத்தக்கூடாது.

4. லேந்தனம் நைட்ரேட்டுடன், $La(NO_3)_2$, வினை: ஒரு கண்ணாடிக் கிண்ணத்தில் அசிட்டேட் கரைசல், 5% $La(NO_3)_2$ கரைசல், *0.01* N அயோடின் கரைசல் ஒவ்வொரு சொட்டு எடுத்துக்கொண்டு *1* நிமிடத்திற்குப் பின் ஒரு சொட்டு IN NH_4OH-ஐ சேர்த்து ஒரு சில நிமிடங்கள் வைத்திரு. அசிட்டேட் இருந்தால் அம்மோனியா* சொட்டை சுற்றி நீல அல்லது நீலமான பழுப்பு வளையம் தோன்றுகிறது. இவ்வளையம் தோன்றுவதற்குக் காரணம் காரலேந்தனம் அசிட்டேட் அயோடினை பரப்புக் கவர்ச்சி செய்வதாக இருக்கலாம். லேந்தனத்துடன் சுமாராகக் கரையும் உப்புகளை கொடுக்கும் SO_4^{--}, PO_4^{---} அயனிகள் குறுக்கிடுகின்றன. எனவே $Ba(NO_3)_2$ அல்லது $BaCl_2$-ஐ சேர்த்து முதலில் SO_4^{--}, PO_4^{---}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்யவேண்டும்.

108. பெர்மாங்கனேட்டின், MnO_4^- வினைகள்

பெர்மாங்கனேட் அயனி ஏழிணைதிறன் மாங்கனீசைக் கொண்ட பெர்மாங்கனிக் அமிலத்தின் நேர்அயனி. தனி பெர்மாங்கனிக்

---

* NH_4OH-ஐ சேர்த்தபின் கரைசலை கலக்கக்கூடாது.

அமிலம் நீர்க் கரைசலில்தான் இருக்கும். இதன் எல்லா உப்பு களும் நீரில் எளிதில் கரைந்து கருஞ்சிவப்பு நிற கரைசலை கொடுக் கின்றன. எனவே MnO_4^- அயனிக்கான பல சோதனைகள் இதனுல் பல பொருள்கள் அல்லது அயனிகள் ஏற்றமடைவதை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளன. அமிலக் கரைசலில் ஏற்றம் நிகழ்ந்தால் MnO_4^- அயனி வழக்கமாக Mn^{++} எதிர்அயனியாக ஒடுக்கமடைகிறது :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{++} + 4H_2O$$

அப்போது MnO_4^- அயனியின் கருஞ்சிவப்பு நிறம் மறைகிறது.

கார அல்லது நடுநிலைக் கரைசல்களில் ஏற்ற வினைகளில் MnO_4^- அயனி Mn^{+IV}-ஆக ஒடுக்கமடைந்து $MnO(OH)_2$-ஐ பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக கொடுக்கிறது.

$$MnO_4^- + 3H_2O + 3e = MnO(OH)_2 + 4OH^-$$

1. MnO_4^- அயனியின் ஆக்சிஜனேற்ற வினைகள்: MnO^-_4/Mn^{++} இரட்டையின் ஏற்ற மின்னழுத்தம் ($+1.51$V) மிக அதிகமாயுள்ளது. எனவே அமிலக் கரைசலில் MnO^-_4 வீரியமிக்க ஏற்றியாக உள்ளது. இது H_2S, சல்பைடுகள், தயோசல்பேட்டுகள், அயோடைடுகள், புரோமைடுகள், குளோரைடுகள்*, ஆர்சினேட்டுகள், தயோசயனேட்டுகள், ஃபெரிசயனைடுகள், ஆக்சலேட்டுகள், நைட்ரைட்டுகள், ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு**, சில எதிர் அயனிகள் (Fe^{++}, Sn^{++}, Sb^{+++} முதலிய) பென்சிடீன், டைபெனில் அமைன் போன்ற பல கரிமப் பொருள்கள் ஆகியவற்றை ஏற்றம் செய்கிறது. இவ்வினைகளுக்கான சமன்பாடுகள் அந்தந்த அயனிகளின் வினைகளைப் பற்றிய விளக்கங்களில் தரப்பட்டுள்ளன.

---

* அயோடைடு அயனிகள் குளிர்ந்த நிலையில் எளிதில் ஏற்றமடை கின்றன. Br^- அயனிகள் எளிதில் குளிர்ந்த நிலையில் ஏற்றமடைவதில்லை, ஆனல் சூடு செய்யும்போது குளிர்ந்த நிலையில் எளிதில் ஏற்றமடைகின்றன. Cl^- அயனிகள் MnO_4^--ஆல் குளிர்ந்த நிலையில் எந்த அளவிலும் ஏற்ற மடைவதில்லை. கனிம அமிலங்களின் முன்னிலையில் சூடு செய்யும்போது Cl^- ஏற்றமடைகிறது, ஆனல் அவ்வளவு எளிதில் ஏற்றமடைவதில்லை. அசிட்டிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் சூடு செய்யும்போது இலேசாக ஏற்ற மடைகிறது.

** ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு இவ்வினையில் ஒடுக்கியாக செயல் படுகிறது (பகுதி. 50, 6,7)

காரக் கரைசலில் MnO_4^-/MnO_2 இரட்டையின் நியம ஏற்ற மின்னழுத்தம் MnO_4^-/Mn^{++} இரட்டையினுடையதை விட கணிசமான அளவு குறைவாயுள்ளது. இது $+0.54$ V மட்டுந்தான் உள்ளது, எனவே அமிலக் கரைசலைவிட காரக் கரைசலில் MnO_4^- அயனிகள் மிகவும் திறன் குறைந்த ஏற்றியாயுள்ளன. சான்ருக அமிலத்தில் MnO_4^- அயனிகளால் பல ஒடுக்குகள் எளிதில் ஏற்றமடைகின்றன. ஆனல் காரக் கரைசலில் ஏற்றமடைவதில்லை. NO_2^-, Cl^-, Br^- இவ்வகையைச் சேர்ந்தவை. கார, அமிலக் கரைசல்கள் இரண்டிலும் MnO_4^--ஆல் ஏற்றமடையும் திறன்மிக்க ஒடுக்கிகள் I^-, S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, AsO_3^{---}, CNS^-, $[Fe(CN)_6]^{==}$ நேர்அயனிகள் ஆகும். மேலே குறிப்பிட்ட ஒடுக்கி நேர்அயனிகள் உள்ளதா என்று கண்டறியும் சோதனைகளில் முன்பே கூறியபடி கார $KMnO_4$ கரைசலை பயன்படுத்தலாம்.

2. அமிலங்களுடன் வினை : நீர்த்த அமிலங்கள் பெர்மாங்கனேட்டுகளுடன் கணிசமான அளவு வினைப்படுவதில்லை. அடர் H_2SO_4 உலர்ந்த பெர்மாங்கனேட்டுகளுடன் வினைப்பட்டு பழுப்பு—பச்சை நிற திரவமாக பெர்மாங்கனிக் நீரிலியை, Mn_2O_7 கொடுக்கிறது. மிதமாக சூடு செய்யும்போது Mn_2O_7 எளிதில் சிதைந்து (வெடி சத்தத்துடன்) MnO_2, O_2 ஆகியவற்றை கொடுக்கிறது. H_2SO_4-டன் நிகழும் இவ்வினையில் வெளிப்படும் வெப்பம் வெடித்தலுக்கு போதுமானதாயுள்ளது, சமன்பாடுகள் :

$$4KMnO_4+2H_2SO_4=2K_2SO_4+2Mn_2O_7+2H_2O$$

$$2Mn_2O_7=4MnO_2+3O_2\uparrow$$

3. உலர் வழிச் சோதனை : உலர்ந்த பெர்மாங்கனேட்டுகளை சூடுபடுத்தினல் சிதைகின்றன; ஆக்சிஜன் வெளிப்படுகிறது. தணலாயுள்ள குச்சியை சோதனைக் குழாயில் நுழைத்தால் (அல்லது மூசை) மீண்டும் எரிகிறது :

$$2KMnO_4=K_2MnO_4+MnO_2+O_2\uparrow$$

தோன்றும் சேர்மம் K_2MnO_4 (பொட்டாசியம் மாங்கனேட்) ஆறிணை திறன் மாங்கனீசின் பெறுதியாகும்.

இவ்வினைக்கான சமன்பாட்டை பின் காட்டியபடி எலக்ட்ரான் அயனி முறையால் பெறலாம் :

$$MnO_4^- - e = MnO_2 + O_2$$

$$\frac{MnO_4^- + e = MnO_4^{--}}{2MnO_4^- = MnO_4^{--} + MnO_2 + O_2 \uparrow}$$

இச்சமன்பாட்டிலிருந்து மூலக்கூறு சமன்பாடு பெறப்படுகிறது.

109. தொகுதிகள் I, II, III-இன் நேர் அயனிகள் கலவைகளின் பகுப்பாய்வு

முன்பு வரையறுக்கப்பட்ட ரீதியாக (பகுதி. 87) நேர் அயனிகளின் முறைப்படுத்திய தொகுதி பகுப்பாய்வு மிக அரிதாக பகுப்பாய்வு செய்முறையில் தேவைப்படுகிறது. பெரும்பாலான தறுவாய்களில் நேர் அயனிகள் பின்ன முறையால் கண்டறியப் படுகின்றன, அதாவது அறிய வேண்டிய கரைசலின் ஒரு பகுதியைக் கொண்டு சோதனை செய்யப்படும். குறிப்பிட்ட வரிசை முறையில் செய்வதில்லை. பிரிக்கும் வினைகள் அரிதாகத்தான் தேவைப்படுகின்றன. இவற்றில் மிக முக்கியமானவை பகுதி 92-இல் ஆராயப்பட்டுள்ளன (PO_4^{---}, AsO_4^{---}, AsO_3^{---}-ஐக் கண்டறிதல்). பகுதி 99 (Cl^-, Br^-, I^--ஐக் கண்டறிதல்). பகுதி 100 (S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_4^{--} கண்டறிதல்) பகுதி 104 (தொகுதி II-இன் எல்லா நேர் அயனிகளையும் கண்டறிதல்) ஆகியவற்றிலும் ஆராயப்பட்டுள்ளன.

நேர் அயனி பகுப்பாய்வில் சோதனைகளை ஒரு குறிப்பிட்ட வரிசையில்தான் செய்ய வேண்டும் என்ற நியதி இல்லாவிட்டாலும், வரிசை முறை மாறக்கூடியதாயிருப்பினும் சௌகரியம், செயல்படும் வேகம் ஆகியவற்றை முன்னிட்டு திட்டமிட்டு செய்வது நல்லது. பகுப்பாய்வை துவங்கும்போது பல முன்னோடிச் சோதனைகள் செய்வது நல்லது. இவற்றால் சில நேர் அயனிகள் இல்லை என்று கூற முடிகிறது. எனவே மேற்கொண்டு செய்யும் பகுப்பாய்வு எளிதாகிறது.

கீழே விரிவாக விவரிக்கப்பட்டுள்ள சோதனைகளில் அடங்குபவை : (அ) தொகுதி வினைபொருள்கள் $BaCl_2$, $AgNO_3$-ஆல் வினை; (ஆ) ஒடுக்கிகளுக்கு சோதனைகள் ($KMnO_4$, I_2 கரைசல்களைக் கொண்டு) ஏற்றிகளுக்கு சோதனைகள் (KI கரைசலால்). (இ) 2N H_2SO_4-ஐ சேர்க்கும்போது வெளிப்படும் வாயுக்களுக்

கான சோதனைகள். நலமாயிருந்தால் இந்த முன்னோடிச் சோதனைகளின்போதே தனிப்பட்ட சில நேர் அயனிகளுக்கு (SO_4^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$ தொகுதி II நேர் அயனிகள்) சோதனைகளைச் செய்ய வேண்டும்.

முன்னோடிச் சோதனைகளுக்குப் பின், அறிய வேண்டிய கரைசலில் குறிப்பிட்ட சில அயனிகள் இருக்க இயலாது என்றறிந்த பின் அடுத்து கரைசலில் இருக்கக்கூடிய நேர் அயனிகளுக்கு (முன்பு கண்டறியப்படாமல் உள்ளவை) சோதனை செய்ய வேண்டும்.

ஒரே நேர் அயனிக்கு வேறுபட்ட சோதனைகளைப் பயன்படுத்த வேண்டியுள்ளது என்பதை பல தறுவாய்களில் காண்கிறோம். கீழே தரப்பட்டுள்ள பகுப்பாய்வு செய்முறையில் சோதனை செயல்முறைகளெல்லாம் விவரிக்கப்படவில்லை. பல்வேறு சோதனைகளும் பயன்படுவதே காட்டப்பட்டுள்ளன. பகுப்பாய்வு செய்முறையின் போது நூலில் கொடுக்கப்பட்டுள்ள விவரங்களைப் பயன்படுத்த வேண்டும்.

நேர் அயனிகளுக்கு சோதனை செய்ய பயன்படும் கரைசல் K^+, Na^+, NH_4^+ தவிர மற்ற எதிர் அயனிகளைக் கொண்டிருக்கக் கூடாது. Mg^{++}-லிருந்து தொடங்கி மற்ற எல்லா எதிர் அயனிகளும் பல நேர் அயனிகளுடன் கரையாத உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன. அவைகளை கண்டறிவதில் குறுக்கிடுகின்றன. எனவே சோடியம் கார்பனேட்டுடன் கொதிக்க வைத்து அவைகளை நீக்க வேண்டும். இச் செயல்முறை பகுதி 114-இல் விரிவாக ஆராயப்பட்டுள்ளன.

மிகையான சிக்கலை தவிர்க்க, மிகவும் அரிதான தறுவாய்கள் இங்கு ஆராயப்படவில்லை. இவை செய்முறை முக்கியம் பெற்றில்லாமல் இருக்கலாம். அமிலக் கரைசல்களில் ஒற்றிற்கொன்று முரண்பட்ட ஏற்றிகளும் ஒடுக்கிகளும் உள்ளவை ஆராயப்படவில்லை. அத்தகையவைகளில் எளிதானவைகளை புரிந்துகொள்ள இந்நூலில் உள்ள விவரங்களை மாணவர்கள் பயன்படுத்தலாம்.

மிகவும் சிக்கலான தறுவாய்களில் சிறப்பு நூல்களை ஆராய்ந்தறியலாம்.

தொகுதிகள் III—I நேர் அயனிகளின் கலவைகளுடைய பகுப்பாய்வு.

அ. முன்னோடிச் சோதனைகள்.

1. அறிய வேண்டிய கரைசலின் வினைகள் : கரைசல் அமிலத் தன்மையுடனிருந்தால் ($pH \leqslant 2$) எளிதில் ஆவியாகும். அல்லது நிலைத்தன்மையற்ற அமிலங்களின் நேர் அயனிகளை (CO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$ போன்ற) கொண்டிருக்காது. இந்த அமிலக் கரைசல் மணமற்றிருந்தால் S^{--}, SO_3^{--}, NO_2^{-} நேர் அயனிகள் இருக்காது.

குறிப்பு : திண்ம கலவையின் நீர்க் கரைசல் அமிலத்தன்மையுடனிருந்தால் CO_3^{--} அயனி இல்லையென்று முடிவு செய்ய இயலாது. ஏனென்றால் திண்ம கலவையை கரைக்கும்போது கார்பனேட்டுகள் முழுதும் சிதைவடைந்து CO_2 வெளிப்படும் வினைகள் நிகழ்கின்றன. சான்றாக Na_2CO_3, $Al_2(SO_4)_3$ கலவையைக் கலக்கும்போது பின்வரும் வினை நிகழ்கிறது.

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = \downarrow 2Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4 + 3CO_2 \uparrow$$

கலவையில் அலுமினியம் சல்பேட் கலவை மிகையாக இருந்தால் கரைசல் அமிலத்தன்மையுடன் உள்ளது. திண்ம கலவைகளுக்கு CO_3^{--} அயனிக்கான சோதனை செய்யும்போது திண்மத்தில் ஒரு பகுதியை பயன்படுத்த வேண்டும்.

2. தொகுதி I நேர் அயனிகளுக்கான சோதனைகள் : அறிய வேண்டிய கரைசலின் (நடுநிலை அல்லது இலேசான காரக்கரைசல் $pH \approx 7—9$*) ஒரு பகுதிக்கு $BaCl_2$ கரைசலை சேர். வீழ்படிவு தோன்றினால் தொகுதி I நேர் அயனிகள்** உள்ளன என்றறியலாம்.

3. தொகுதி II நேர் அயனிகளுக்கான சோதனைகள் : அறிய வேண்டிய கரைசலின் ஒரு பகுதிக்கு சில்வர் நைட்ரேட் கரைசலை

---

* அமிலக் கரைசல்களை முதலில் $Ba(OH)_2$-ஆல் நடுநிலைப்படுத்த வேண்டும்.

** வீழ்படிவு தோன்றாவிட்டாலும் $S_2O_3^{--}$, BO_2^{--} நேர் அயனிகள் இருக்கலாம், ஏனென்றால் செறிவு மிகுந்த கரைசல்களில் Ba^{++}-ஆல் மட்டுந்தான் இவைகள் வீழ்படிவடைகின்றன.

சேர். வீழ்படிவு உண்டானால் HNO_3 கரைசலால் அமிலப்படுத்து. வீழ்படிவு கரையவில்லையென்றால் தொகுதி II நேர் அயனிகள் உள்ளன என்று பொருள் (அல்லது Ag^+ அயனியுடன் Ag_2S வீழ்படிவையும் HNO_3-டன் சல்பரையும் கொடுக்கும் $S_2O_3^{--}$). இத்தறுவாயில் கரைசலின் ஒரு பகுதியைக் கொண்டு பகுதி 104-இல் விவரித்துள்ளபடி தொகுதி II நேர் அயனிகளுக்கு சோதனை செய் (அல்லது CNS^-, $[Fe(CN)_6]^{==}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$ இல்லையென்றால் ப. 644-இல் உள்ளபடி).

4. ஒடுக்கி நேர் அயனிகளுக்கு சோதனைகள் : (அ) 1 மி. லி. கரைசலுக்கு 2N எரிசோடாவும் நீர்த்த $KMnO_4$ கரைசலும் சேர் (பகுதி 89, 5 பார்). வீழ்படிவு இல்லையென்றால் கரைசலை நீர்த்தொட்டிமீது வைத்து 1 நிமிடம் சூடு செய். $MnO(OH)_2$ பழுப்பு நிற வீழ்படிவாக தோன்றினால் ஒடுக்கும் அயனிகள் உள்ளன. (S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{---}$, I^-, AsO_3^{---}, CNS^-, $[Fe(CN)_6]^{==}$, $C_2O_4^{--}$)* என்றறியலாம்.

(ஆ) முந்திய சோதனை ஒடுக்கிகள் உள்ளன என்று காட்டினால் கரைசலின் மற்றொரு பகுதியை H_2SO_4-ஆல் அமிலப்படுத்தி ஸ்டார்ச்சால் நீல நிறமடைந்த நீர்த்த அயோடின் கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். நிறம் நீங்கினால் S^{--}, $S_2O_3^{--}$ அல்லது SO_3^{--} நேர் அயனிகள் உள்ளன என்று பொருள்.

5. ஆக்சிஜனேற்ற நேர் அயனிகளுக்கான சோதனைகள் : 1 மி. லி. கரைசலை 2N H_2SO_4-ஆல் அமிலப்படுத்தி 1 மி. லி. பென்சீன் அல்லது குளோரோஃபாம் சேர்த்து 10—20 சொட்டுகள் KI கரைசலுடன் வினைப்படுத்தவும். குலுக்கும்போது கரைப்பான் அடுக்கு கருஞ்சிவப்பானால் ஏற்றி நேர் அயனிகள் (MnO_4^-, CrO_4^{--}, NO_2^-, $[Fe(CN)_6]^{---}$ அல்லது AsO_4^{---})** உள்ளன என்றறியலாம்.

---

* காரக் கரைசலில் $KMnO_4$-ஐ $C_2O_4^{--}$ அயனி மெதுவாக ஒடுக்குகிறது. எனவே $MnO(OH)_2$ வீழ்படிவு தோன்றவில்லையென்றால் $C_2O_4^{--}$ இல்லையென்று முடிவு செய்யக்கூடாது. சில வேளைகளில் வீழ்படிவு உண்டாகாமல் கரைசல் பழுப்பு நிறமாகிறது. இதற்குக் காரணம் சூழ்ம $MnO(OH)_2$ தோன்றுவது அல்லது தனி I_2 வீழ்படிவடைவதாக இருக்கலாம்.

** H^+ அயனிச் செறிவு போதுமான அளவு அதிகமாக இருந்தால் I^--ஐ AsO_4^{---} அயனி ஏற்றம் செய்கிறது. எனவே இச்சோதனையின் எதிர் விளைவைக் கொண்டு AsO_4^{---} இல்லையென்று கருத இயலாது.

சோதனை எதிர் முடிவை கொடுத்தால் கரைசலின் மற்றொரு பகுதிக்கு அடர் HCl-இல் பூரித $MnCl_2$ கரைசலை சேர்த்து 1 நிமிடம் சூடு செய். கறுப்பு அல்லது பழுப்பு நிறம் (ப. 671 பார்) தோன்றினால் NO_3^- அயனிகள்* உள்ளன என்று பொருள். நைட்ரேட்டிற்கான மற்ற சோதனைகளால் இதை நிரூபி (டைபெனில் அமைனுடன் வினைப்படுத்துதல்).

6. வாயு வெளிப்படுதலுக்கான சோதனை : கரைசலின் ஒரு பகுதியை (அல்லது சிறிதளவு திண்மப்பொருளை) 2N H_2SO_4-ஆல் அமிலப்படுத்தி சோதனைக் குழாயின் அடிப்பாகத்தை விரலால் தட்டி இலோசாக குலுக்கு. வாயுக் குமிழிகள் தோன்றவில்லையானால் சோதனைக் குழாயை மிதமாக சூடு செய். CO_2, SO_2, H_2S, NO_2 வாயுக்கள் வெளிப்பட்டால் CO_3^{--}, S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, NO_2^- அயனிகள் இருக்கலாம்.

குறிப்பு : முடிந்தால் வாயுக்களை கண்டறிய வேண்டும். அவைகளின் பண்புகள் :

(அ) CO_2 - நிறமற்ற மணமற்ற வாயு; சுண்ணும்பு நீரை கலங்கலாக்குகிறது.**

(ஆ) SO_2 - எரியும் சல்பரின் மணமுள்ள வாயு; இது நீர்த்த I_2, $KMnO_4$ கரைசல்களின் நிறத்தை நீக்குகிறது.***

(இ) H_2S - அழுகிய முட்டையின் மணமுள்ள வாயு; இது $(CH_3COO)_2Pb$ அல்லது Na_2PbO_2 கரைசலில் நனைத்த தாளை கறுப்பாக்குகிறது.

(ஈ) NO_2 - தனிச் சிறப்பு நெடியுடைய செம்பழுப்பு நிற வாயு.

ஆ. தனிப்பட்ட நேர்அயனிகளுக்கு சோதனைகள்.

முன்னோடிச் சோதனைகளால் இருக்கக்கூடும் என்று கருதப்பட்ட நேர்அயனிகளுக்கு கீழே விவரிக்கப்பட்டுள்ளது போல் சோதனை செய்.

---

* NO_2^- இருந்தால் திரவத்தில் NO_2 வாயு கரைவதால் மஞ்சள் நிறம் தோன்றுகிறது.

** SO_2-ம் இவ்விளைவைக் கொண்டிருக்கும்.

*** I_2-ம் $KMnO_4$-ம் H_2S-ஆல் நிற நீக்கம் அடைகின்றன.

7. S^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--}, SO_4^{--} அயனிகளுக்கான சோதனைகள் : அயோடின் கரைசலுடன் செய்யப்பட்ட ஒடுக்கிகளுக்கான சோதனை (4, b) நேர்விளைவை கொடுத்தால் ப. 653-இல் விவரித்துள்ளபடி கரைசலின் ஒரு பகுதியை எடுத்துக் கொண்டு S^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--}, SO_4^{--}-க்கு சோதனை செய். I_2 சோதனை எதிராயிருந்தால் கரைசலின் ஒரு பகுதிக்கு $BaCl_2$-ஐ சேர்த்து SO_4^{--}-க்கு சோதனை செய். நீர்த்த* HCl-இல் கரையாத வெண்ணிற வீழ்படிவாக $BaSO_4$ தோன்றினால் SO_4^{--} உள்ள தென்று பொருள்.

8. CO_3^{--} அயனிகளுக்கான சோதனை : சிறிதளவு சோதனை செய்யவேண்டிய திண்மத்தை (அல்லது 1–2 மி.லி. கரைசலை) படம் 43-இல் காட்டியுள்ள கருவியில் எடுத்துக்கொள். முந்திய சோதனைகள் SO_3^{--} அல்லது $S_2O_3^{--}$ உள்ளதென்று காட்டினால் இந்த அயனிகளை ஏற்றம் செய்ய 3% H_2O_2-ஐ சேர். பின்னர் 2N HCl-ஐ சேர்த்து பகுதி 92-இல் குறிப்பிட்டபடி செய்.

9. PO_4^{---}, AsO_4^{---}, AsO_3^{---} அயனிகளுக்கான சோதனைகள் : (அ) AsO_4^{---}, AsO_3^{---} இல்லையென்றால் அம்மோனியம் மாலிப்டேட் கரைசலுடன் சோதனை செய். 1 மி. லி. கரைசலுடன் 2 மி. லி. 6N HNO_3-ஐ சேர்த்து மிதமாக சூடு செய். இதனால் ஒடுக்கிகள் ஏற்றமடைகின்றன. பிறகு அம்மோனியம் மாலிப்டேட் கரைசலை மிகையாக சேர்த்து 40–50° வெப்ப நிலைக்கு சூடு செய். வீழ்படிவு தோன்றவில்லையென்றால் ஒரு சில NH_4NO_3 படிகங்களை சேர்த்து சிறிது நேரம் வைத்திரு. மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு தோன்றினால் $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ கரைசலில் PO_4^{---} உள்ளதென்று அறியலாம்.

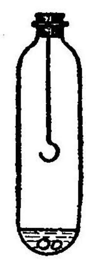
(ஆ) AsO_4^{---} அல்லது AsO_3^{---} இருந்தால் அட்டவணை 29இல் விவரித்துள்ளபடி செய்யவேண்டும்.

10. $C_2O_4^{--}$, F^-, BO_2^- அயனிகளுக்கான சோதனைகள் : (அ) கரைசலின் ஒரு பகுதியை CH_3COOH-ஆல் அமிலப்படுத்தி (pH ≈ 4–5-க்கு) மிகையான $CaCl_2$ கரைசலை சேர்த்து சூடு செய். வீழ்படிவு தோன்றினால் (CaC_2O_4 அல்லது CaF_2) $C_2O_4^{--}$ அல்லது F^- அயனிகள் இருக்கலாம். வீழ்படிவை வடிகட்டி நன்கு கழுவி (உறிஞ்சப்பட்ட ஒடுக்கிகளை நீக்க) 2N H_2SO_4-டன் வினைப்படுத்தி

* அடர் HCl-ஐ பயன்படுத்தக்கூடாது, ஏனென்றால் $BaCl_2$ வீழ்படிவடையலாம் (பொது அயனிகள் Cl^- வினைப்படுதல்; பகுதி 25 பார்).

சூடு செய்யவும். வீழ்படிவு முழுவதும் கரையாவிட்டால் கசடை பிரித்து வடிநீரை 60—70° வெப்பநிலைக்கு சூடு செய்து நீர்த்த (0.01N) $KMnO_4$ கரைசலைச் சொட்டு சொட்டாகச்* சேர். நிறம் மங்கினால் $C_2O_4^{--}$ இருக்கிறதென்று அறியலாம்.

(ஆ) முந்திய சோதனை F^- இருக்கக்கூடும் என்று காட்டினால் அது இருப்பதை பின்வருமாறு உறுதிப்படுத்தலாம். படம் 48-இல் காட்டப்பட்டுள்ள உலர்ந்த குடுவையில் சிறிதளவு திண்மப் பொருளை** எடுத்து ஒரு சில சொட்டுகள் அடர் H_2SO_4-ஐ சேர். ஒரு சொட்டு நீரை பிளாட்டினக் கம்பி வளையத்தில் எடுத்து குடுவையினுள் வைத்திரு. ஃபுளூரைடு இருந்தால் SiF_4 வாயு தோன்றுகிறது. இது நீருடன் வினைப்பட்டு சிலிசிக் அமிலத்தை கொடுப்பதால் நீர்ச் சொட்டு கலங்கலாகிறது.



படம் 48. வினைகளில் தோன்றும் வாயுக்களை கண்டறிவதற்கான அறை.

பாஸ்பேட்டுகள், ஆக்சலேட்டுகள் இல்லையென்றால் கரைசலில் உள்ள F^--ஐ அலிசரின் அல்லது ஜிர்க்கோனைல் குளோரைடுடன் பொட்டுச் சோதனை செய்து கண்டறியலாம் (பகுதி 94, 5).

(இ) BO_2^--க்கு சோதனை செய்ய பீங்கான் மூசையில் 1 மி.லி. கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு அடர் H_2SO_4-டன் வினைப்படுத்து, சிறிது எத்தில் (அல்லது மெத்தில்) ஆல்கஹாலை சேர்த்து எரியவை. BO_2^- இருந்தால் சுடரின் முனை பச்சையாயிருக்கும். CaF, சல்பூரிக் அமிலத்துடன் வினை (பகுதி 93, 4, ஆ) அல்லது மஞ்சள் தாளுடன் செய்யும் வினையைக் கொண்டு (பகுதி 93, 3).

11. SiO_3^{--} அயனிகளுக்கு சோதனைகள்: 0.5—1 மி.லி. கரைசலுக்கு அம்மோனியா மணம் வரும் வரை 2N அம்மோனியாவைச் சேர். இத்துடன் பூரித NH_4Cl கரைசலை சேர்த்து நீர்த் தொட்டிமீது வைத்து ஒரு சில நிமிடங்கள் சூடு செய். SiO_3^{--} இருந்தால் சிலிசிக் அமிலம் கொழ கொழப்பான வெண்ணிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது. ஈரியல்பு தனிமங்களின் (Al, Sn, Sb)

---

* வினையின் வேகத்தை அதிகரிக்க ஒரு சொட்டு $MnSO_4$ கரைசலை சேர்ப்பது நல்லது.

** பகுப்பாய்வு செய்யவேண்டிய கரைசலில் ஒரு பகுதியை மூசை அல்லது பீங்கான் கிண்ணத்தில் எடுத்து உலரும்வரை ஆவியாக்கு.

எதிர் அயனிகள் இல்லையென்றால்தான் இச்சோதனை முடிவான தாகும். அத்தகைய தனிமங்களின் முன்னிலையில் மெத்திலீன் நீலத்துடன் உறுதிப்படுத்தும் சோதனை செய்யவேண்டும் (பகுதி 95, 4 பார்). அல்லது $Na_2[SiF_6]$ படிகங்கள் தோன்றுகிற (பகுதி 95, 5) நுண்படிக ஆய்வு சோதனையால் SiO_3^{--}-ஐ உறுதிப்படுத்தவேண்டும்.

12. CrO_4^{--}-க்கு சோதனை : கரைசல்கள் மஞ்சள் அல்லது ஆரஞ்சு நிறத்திலிருந்தால்தான் இச்சோதனை செய்யவேண்டும்.

0.5—10 மி. லி. கரைசலுக்கு ஒரு சொட்டு பினோப்தலினை சேர். கரைசல் சிவப்பானால் கரைசல் நிறமற்றதாகும் வரை 2N H_2SO_4-ஐ சொட்டு சொட்டாகச் சேர். ஒரு சொட்டு அமிலத்தையும் சிறிது அமைல் ஆல்கஹாலும் ஒரு சில சொட்டுகள் ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடும் சேர்த்து உடனே கலக்கு. CrO_4^{--} இருந்தால் பெர்க்குரோமிக் அமிலம் (H_2CrO_6) தோன்றுவதால் நீல வளையம் உண்டாகிறது.

13. MnO_4^- அயனிகளுக்கு சோதனை : கருஞ்சிவப்பு நிறம் (MnO_4^- செறிவு குறைவாயிருந்தால் ஊதா நிறம்) MnO_4^- இருப்பதை குறிக்கிறது. இதை உறுதிப்படுத்த H_2SO_4-ஆல் அமிலப்படுத்திய $(NH_4)_2C_2O_4$ கரைசலை 70° வெப்பநிலைக்கு சூடு செய்து சோதனைக்குரிய கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். நிறம் மங்கினால் MnO_4^- உள்ளதென்று பொருள்.

MnO_4^--இன் இச்சோதனையில் குரோமேட் அயனி குறுக்கிடுகிறது. எனவே $Ba(OH)_2$ கரைசலைச் சேர்த்து இதை $BaCrO_4$-ஆக வீழ்படிவடையச் செய்து நீக்கவேண்டும்.

14. I^-, Br^- அயனிகளுக்கு சோதனைகள் : ஒடுக்கம் செய்யும் நேர்அயனிகள் (S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$) இருப்பது, இல்லாததை பொருத்து I^-, Br^--க்கான சோதனைகள் வேறுபட்ட முறைகளில் செய்யப்படுகின்றன.

(அ) ஒடுக்கி அயனிகள் இல்லாதபோது : சுமார் 1 மி.லி. (அதிகமாக அல்ல) கரைசலை 2N H_2SO_4-ஆல் அமிலப்படுத்தி பென்சீன் முன்னிலையில் குளோரின் நீர் அல்லது NaClO கரைசலை சேர்த்து I^-, Br^--க்கு சோதனை செய் (பகுதி 99, 4). I^- மிக அதிகமாக இருந்தால் Br^--க்கு சோதனை செய்யுமுன்பு அமிலக் கரைசலில் KNO_2-டன் கொதிக்க வைத்து I^--ஐ நீக்கவேண்டும் (பகுதி 99, 5).

(ஆ) ஒடுக்கி அயனிகள் உள்ளபோது : S^{--}, SO_3^{--} அல்லது $S_2O_3^{--}$ அயனிகள் முன்னிலையில் அயனிகள் ஏற்றமடைவதற்கு குளோரின் நீர் முதலில் உட்கவரப்படுகிறது. குளோரின் நீரில் தனி குளோரின் செறிவு குறைவாயிருப்பதால் இவைகள் ஏற்றமடைய மிகவும் அதிகமான கனஅளவு குளோரின் நீர் தேவைப்படும். எனவே I^-, Br^- அயனிகளை எளிதில் தவறவிட்டுவிட வேண்டியிருக்கும். எனவே S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$-ஐ முதலில் அமிலக் கரைசலில்* $KMnO_4$-ஆல் ஏற்றம் செய்யவேண்டும். சிறிதளவு கரைசலை (1 மி. லி.) நீர்த்த H_2SO_4-ஆல் மிகுந்த அமிலத் தன்மை உடைய தாக்கி $KMnO_4$ கரைசலை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். அப்போது கலக்கிக்கொண்டே இருக்கவேண்டும். கருஞ்சிவப்பு நிறம் (மிகையான $KMnO_4$) அல்லது மஞ்சளான—பழுப்பு நிறம் (I_2 அல்லது Br_2 வெளிப்படுதல்) தோன்றும் வரை $KMnO_4$-ஐ சேர். நிறத்தை நீக்க மிகவும் நீர்த்த $Na_2S_2O_3$-ஐ (வினைப்பொருள் கரைசலை 10—20 மடங்குகள் விளாவியது) சொட்டு சொட்டாகச் சேர்த்து தொடர்ந்து கலக்கு. $Na_2S_2O_3$ மிக இலேசாக மிகையாக இருப்பதைக்கூட தவிர்க்கவேண்டும், I^-, Br^- சோதனைகளில் இது குறுக்கிடுகிறது. கரைசலில் இப்போது ஒடுக்கிகள் இல்லை. கீழே (அ) விவரித்துள்ளபடி I^-, Br^--க்கு சோதனை செய்.

ஒடுக்கும் நேர்அயனிகளை நீக்கும் மேற்கண்ட முறை துரிதமாக நடைபெறுகிறது. நல்ல முடிவுகளை கொடுக்கிறது. ஆனால் கவனமாகவும் சரியாகவும் செய்யவேண்டும்.

I^-, Br^- கண்டறியப்படாவிட்டால் செயல்முறைகள் சரியாக செய்யப்பட்டன என்பதை உறுதிசெய்ய பின்வரும் செய்முறையை பயன்படுத்தலாம். I^-, Br^--க்கு சோதனை செய்யப்படும் சோதனைக் குழாயில் ஒன்று அல்லது இரண்டு சொட்டுகள் KI கரைசலை எடுத்துக்கொள். எனவே அதில் முன்பே பென்சீனும் குளோரின் நீரும் உள்ளன. குலுக்கும்போது அயோடினுடைய தனிச் சிறப்பான கருஞ்சிவப்பு நிறம் தோன்றினால் I^-, Br^--ஐ கண்டறிவதில் குறுக்கிடும் எதுவும் கரைசலில் இல்லை என்று முடிவு செய்யலாம். மாறாக I^- அயனிகளை சேர்த்த பின் I^--இன் சோதனை எதிர்வினைவை கொடுத்தால் ஒடுக்கிகள் முழுவதும் நீக்கப்படாமலிருக்கலாம். அல்லது மிகையான $Na_2S_2O_3$ பயன்படுத்தப்பட்டிருக்

* பெர்மாங்கனேட் தகுந்த ஏற்றி. ஏனென்றால் Cl_2-ஐ விட செறிவு மிக்க பெர்மாங்கனேட் கரைசல்களை தயாரிக்க முடியும். மேலும் ஆக்சிஜனேற்றத்தின் வழியை நிறமாற்றம் காட்டுகிறது.

கலாம். அத்தறுவாயில் அறியவேண்டிய கரைசலின் மற்றொரு பகுதியை எடுத்து மீண்டும் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யவேண்டும்.

15. NO_2^- அயனிகளுக்கு சோதனை : கரைசலுக்கு H_2SO_4-ஐ சேர்க்கும்போது பழுப்பு நிற NO_2 வாயு தோன்றினால் NO_2^- உள்ளதென்று அறியலாம். இதை உறுதி செய்ய நடுநிலையான அல்லது அசிட்டிக் அமிலத்தால் ($pH = 4—7$)அமிலப்படுத்திய ஒரு சொட்டு கரைசலை பொட்டுச் சோதனை தட்டில்வைத்து சல்பனலிக் அமிலம், α-நாப்தைல் அமைன் ஆகியவற்றின் கரைசல்களை ஒவ்வொருசொட்டு சேர் (பகுதி *106, 4* பார்). சிவப்பு நிறம் உடனே அல்லது சிறிது நேரம் கழித்து தோன்றுகிறது. தோன்றினால் NO_2^- உள்ளதென்பது நிச்சயமாகிறது.

16. NO_3^- அயனிகளுக்கு சோதனை : (அ) நைட்ரைட் இல்லாதபோது: NO_3^--ஐ நைட்ரைட்டாக மாற்று (சிங்க் உலோகம் அசிட்டிக் அமிலத்துடன் சூடு செய்து, பகுதி *105, 5* பார்). சல்பனலிக் அமிலம், α-நாப்தைல் அமைனுடன் (மேலே பார்) NO_2^-க்கு நிறச்சோதனை செய். சோதனையால் நைட்ரைட் உள்ளது என்று தெரிந்தால் மூலக் கரைசலில் NO_3^- இருந்திருக்க வேண்டும்.

CNS^-, $[Fe(CN)_6]^{==}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$ இல்லாதபோது அம்மோனியாவாக ஒடுக்கம் செய்து நைட்ரேட்டை கண்டறியலாம் (பகுதி *105, 3* பார்). முதலில் NH_4^+-க்கு சோதனை செய். NH_4^+ இருந்தால் ஒரு மூசையில் ஒரு சில மி. லி. கரைசலை மிகையான $NaOH$-டன் கிட்டத்தட்ட உலரும்வரை ஆவியாக்கி அம்மோனியம் அயனிகளை நீக்க வேண்டும் (சிதறாமல் கவனமாக ஆவியாக்கு). குளிர வைத்து நீருடன் விளாவி ஒரு சோதனைக் குழாய்க்கு மாற்றி 2N $NaOH$-ஐ சேர்த்து சிறிதளவு அலுமினியம் தூளோடு சூடு செய். சோதனைக்குழாயின் வாயில் பஞ்சை அடை (சிதறுவதை கவர). பஞ்சின்மேல் பினோப்தலின் தாளை வை. சிறிது நேரம் வைத்திரு. வினை மிகவும் வீரியமாக இருந்தால் சோதனைக் குழாயை நீரில் குளிர வை. தாள் சிவப்பானால் (NH_3 தோன்றுவதால்) மூலக் கரைசலில் NO_3^- அயனிகள் உள்ளதென்று பொருள்.

மற்ற ஏற்றம் செய்யும் நேர் அயனிகள் (MnO_4^-, CrO_4^{--}, $[Fe(CN)_6]^{---}$, NO_2^-) இல்லாதபோது NO_3^--க்கு மிகவும் தகுதியான சோதனை டைபெனில் அமைனுடன் செய்வதாகும். 4—5 சொட்டுகள் டைபெனில் அமைனுடைய அடர் H_2SO_4 கரைசலை தூய்மைப்படுத்திய உலர்ந்த கண்ணாடிக் கிண்ணத்தில் எடுத்துக்

கொண்டு கண்ணுடித் தண்டின் முனையால் மிகச் சிறிய அளவு அறிய வேண்டிய கரைசலை சேர்த்து கலக்கு. NO_3^- இருந்தால் ஆழ்ந்த நீல நிறம் தோன்றுகிறது. I^- அயனிகள் மிகவும் அதிக மாக இருந்தால் குறுக்கிடும்.

முடிவாக நைட்ரானுடன் செய்யப்படும் (பகுதி 105, 7 பார்) NO_3^--க்கான நுண்படிக ஆய்வுச் சோதனை மிகவும் தகுந்த தாகும்.

(ஆ) நைட்ரைட் உள்ளபோது: இத்தகைய தறுவாய்களில் பகுதி 106, 5-இல் விவரித்துள்ளபடி நைட்ரைட்டை நீக்கிய பின்னர் கணிசமான அளவு NO_3^--ஐ கண்டறியலாம்.

17. CH_3COO^- அயனிகளுக்கு சோதனைகள் : (அ) 1 மி லி. கரைசலுக்கு 1 மி. லி. எத்தில் ஆல்கஹாலும் C_2H_5OH ஒரு மி.லி. அடர் H_2SO_4-ம் சேர். எத்தில் அசிட்டேட்டின் தனிச் சிறப்பான மணம் வெளிப்பட்டால் CH_3COO^- உள்ளதென்று பொருள்.

(ஆ) சிறிதளவு திண்மப்பொருளை ஒரு கலுவத்தில் திண்ம $NaHSO_4$ அல்லது $KHSO_4$-டன் அரை. அசிட்டிக் அமிலத்தின் மணம் வெளிப்பட்டால் CH_3COO^- உள்ளதென்றறியலாம்.

(இ) லேந்தனம் நைட்ரேட் கிடைக்குமானல் I_2 , NH_4OH முன்னிலையில் செய்யப்படும் பகுதி 107, 4-இல் விவரிக்கப்பட்டுள்ள சோதனையை பயன்படுத்தலாம். முதலில் சல்பேட், பாஸ்பேட் அயனிகளை Ba^{++} அயனிகளால் வீழ்படிவடையச் செய்ய வேண்டும்.

வினக்களும் கணக்குகளும்

1. நேர் அயனிகள் எவ்வாறு தொகுதிகளாக பிரிக்கப்பட்டுள்ளன ? ஒவ்வொரு தொகுதியின் தனிச் சிறப்புகள் யாவை?

2. நேர் அயனித் தொகுதிகள் I, II-இன் தொகுதி வினைப் பொருள்கள் யாவை ?

3. நேர் அயனிகளின் பகுப்பாய்வு எதிர் அயனிகளின் பகுப்பாய்வி லிருந்து எவ்விதம் வேறுபட்டுள்ளது ? தொகுதி வினைப்பொருள்களின் வேலை என்ன ?

4. கரைசலுடன் $BaCl_2$ வீழ்படிவை கொடுக்கவில்லை. கரைசலின் அமிலத் தன்மைக்கு முன்னேடிச் சோதனை செய்யாமல் தொகுதி I நேர் அயனிகள் இல்லையென்று முடிவு செய்ய இயலுமா ?

5. SO_4^{--}-க்கு சோதனை செய்ய நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்திற்குப் பதில் அடர் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தலாமா ? விளக்கு.

6. சல்பைட்டுகளுடன் அமிலங்களின் வினையை விவரி. SO_2-ஐ கண்டறிய எந்த சோதனைகளைப் பயன்படுத்தலாம்?

7. சல்பைட்டுகளுடன் சிங்க் உலோகத்தின் வினை என்ன ? சமன்பாட்டை எழுது.

8. பின்வருவனவற்றை விளக்கு (அ) SO_3^{--} முன்னிலையில் $S_2O_3^{--}$-ஐ கண்டறியலாம்; (ஆ) இந்த இரண்டு அயனிகளை பிரிக்கலாம்.

9. சல்பர் உள்ள நேர் அயனிகள் கலந்துள்ளபோது அவைகளை கண்டறிய பயன்படும் சோதனைகளை விவரி.

10. சுண்ணாம்பு நீர் மூலம் CO_2-ஐ செலுத்தும்போது தோன்றும் கலங்கல் ஏன் முடிவில் மறைகிறது என்று விளக்கு.

11. CO_3^{--}-இன் சோதனைகளில் எந்த அயனிகள் குறுக்கிடுகின்றன ? இந்த அயனிகள் இருந்தால் பயன்படும் செய்முறையை விவரி.

12. AsO_3^{---}, AsO_4^{---} அயனிகளை பிரித்தறிய பயன்படும் சோதனைகளை விவரி.

13. PO_4^{---} அயனியிலிருந்து AsO_3^{---}-ஐ பிரிப்பதை விவரி. பிரிக்காமல் எப்படி இரண்டு அயனிகளையும் கண்டறிவது ?

14. SiO_3^{---} அயனியின் மிக முக்கியமான வினைகளை கூறு. சமன்பாடுகளை எழுது.

15. நடுநிலையான அறிய வேண்டிய கரைசலுக்கு $AgNO_3$ சேர்க்கும்போது விழ்படிவு உண்டாகிறது. தொகுதி II நேர் அயனிகள் இருப்பதற்கு இதுவே முழுமையான ஆதாரம் ஆகுமா ?

16. Br^-, I^- முன்னிலையில் Cl^- எவ்வாறு கண்டறியப்படுகிறது என்று விவரி.

17. I^-, Br^- அயனிகளுக்கான சோதனைகளை விவரி.

18. Cl^-, Br^-, I^- அயனிகளில் எது மிகவும் எளிதில் ஏற்றமடைகிறது? ஏன் ? உன் விடையை உறுதி செய்யும் கருத்துகளை கொடு.

19. (அ) அமிலத்தால் சிதையும்; (ஆ) அமிலங்களால் சிதையாத சல்பைடுகளிலுள்ள S^{--} அயனிகளுக்கான சோதனைகளை விவரி.

20. விழ்படிவடைந்த சில்வர் உப்புகளுடன் அம்மோனியம் கார்பனேட்டு அல்லது அம்மோனியா கலந்த சில்வர் நைட்ரேட்டுடன் வினைப்படுத்தி Br^-, I^- முன்னிலையில் Cl^--ஐ கண்டறிவதில் இந்த அயனிகள் Ag^+ அயனிகளால் முழுமையாக வீழ்படிவடைந்தனவா என்று உறுதி செய்ய வேண்டிய தேவை உள்ளது ஏன் என்று விளக்கு.

21. அறிய வேண்டிய கரைசலுக்கு $AgNO_3$-ஐ சேர்த்தால் (அ) கறுப்பு நிற வீழ்படிவு தோன்றுகிறது. (ஆ) சீராக கறுப்பாக மாறும் வீழ்படிவு உண்டாகிறது. இவை எந்த நேர் அயனிகள் உள்ளதை குறிக்கின்றன?

22. குளோரின் நீரால் I^-, Br^- அயனிகளை கண்டறிவதில் எந்த நேர் அயனிகள் குறுக்கிடுகின்றன? ஏன்? இந்த நேர் அயனிகள் இருந்தால் பயன்படும் செய்முறையை விவரி.

23. NO_3^- அயனிக்கான மிக முக்கிய சோதனைகளை குறிப்பிடு, சமன்பாடுகளை எழுது.

24. NO_3^- அயனிக்கான எந்த சோதனைகளை I^-, Br^- அயனிகளுக்கு முன்னிலையில் பயன்படுத்த முடியாது? காரணங்களை கூறு.

25. NO_3^--லிருந்து NO_2^- அயனிகளை எவ்வாறு பிரித்தறிவது?

26, இந்நூலில் விவரிக்கப்பட்டுள்ள ஏதாவது ஒரு சோதனையால் NO_2^- முன்னிலையில் NO_3^- அயனிகளை கண்டறிய முடியுமா?

27. கரைசலிலிருந்து NO_2^- அயனிகளை எவ்வாறு நீக்குவது என்று விவரி. சமன்பாடுகளை விவரி.

28. CH_3COO^- அயனியை எவ்வாறு கண்டறிவது? பல்வேறு சோதனைகளிலும் குறுக்கிடும் நேர் அயனிகள் யாவை? அவைகளின் முன்னிலையில் எவ்வாறு சோதனைகளை நிகழ்த்துவது?

9. பொதுமுறை பகுப்பாய்வு

எதிர் அயனிகளையும் நேர் அயனிகளையும் கண்டறிதல்

110. முன்னோடி கவனித்தலும் பகுப்பாய்விற்கு பொருளை தயாரித்தலும்

எப்பொருளையும் முழுமையாக பகுப்பாய்வு செய்யுமுன்பு அதன் பகுப்பொருள் நிலையை நன்கு ஆராயவேண்டும்.

அறியவேண்டிய பொருள் கரைசலாயிருந்தால் அதன் நிறத்தையும் மணத்தையும் லிட்மஸ் தாளுடன் ஏற்படும் வினையையும் குறிப்பிடு. வீழ்படிவு இருந்தால் அதன் நிறத்தையும் தோற்றத்தையும் குறித்துக்கொள்.

உலோகமற்ற திண்மப் பொருள்களை உருப்பெருக்க கண்ணாடியால் கவனமாக ஆராயவேண்டும். பொருள் பலபடித்தானதாயுள்ளதா என்பதையும், அதிலடங்கியுள்ள கூறுகளின் எண்ணிக்கையையும் ஒருவாறு கண்டறிய முடிகிறது. பொருளிலுள்ள துகள்களின் நிறம், உருவம், பருமன் ஆகியவற்றை குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். துகள்களின் நிறம் மிகவும் முக்கியமானது. இதனால் சில தனிமங்கள் உள்ளனவா என்று கண்டறியலாம். பொருளில் நீல நிறப் படிகங்கள் இருந்தால் காப்பர் உப்புகள் இருக்கலாம். ஊதா நிறப் படிகங்கள் கோபால்ட் அல்லது மாங்கனீஸ் உப்புகள் இருப்பதை குறிக்கும்.

ஆனால் இவைகளை கனிப்பதால் முடிவாக எதையும் தீர்மானிக்க இயலாது. இருப்பினும் பகுப்பாய்வு விளைவுகளுடன் இணைத்துப் பார்க்கும்போது பகுப்பாய்வில் நம்பிக்கையை உண்டாக்க இவை பயனாகின்றன.

பருப்பொருள் ஆய்விற்குப் பின் பகுப்பாய்விற்கு பொருளை தயாரிக்கவேண்டும். திண்மங்களை நன்கு பொடி செய்து கரைப்பான்களில் நன்கு கரைவதற்கு ஏற்றவாறு செய்துகொள்ள வேண்டும். பலபடித்தான பொருளின் கூறுகள் ஒரே மாதிரியாக கலப்பதற்கு பொடி செய்தல் தேவையாயுள்ளது.

எளிதில் உடைக்கத்தக்க பொருள்களை பீங்கான் அல்லது சிவப்புக் கல் கலுவத்தில் அரைத்து நுண்மையான தூளை அடைய வேண்டும். கடினமான பொருள்களை (கனிமங்கள் போன்றவை) முதலில் எஃகு கலுவத்தில் முடிந்த அளவிற்கு சிறியதாக உடைக்க வேண்டும். பிறகு சிவப்புக் கல் கலுவத்தில் அரைக்கலாம். இப்பொருள்களை மிகவும் நுண்மையாக உடனே அரைத்துப் பெற முடியாது. எனவே நுண்ணிய துகள்களை நுண்ணிய திரையால் சலித்து பிரித்துவிடலாம். திரையில் எஞ்சியதை கலுவத்தில் மீண்டும் அரைக்கவேண்டும். எடுத்துக்கொண்ட பொருள் நுண்ணிய தூளாக மாறும் வரை இச்செய்முறையை திரும்பத் திரும்ப செய்யவேண்டும். இப்படி பொடி செய்வது முக்கியம், ஏனென்றால் உடையாத துகள்களின் இயைபு நுண்ணிய துகள்களினுடையவைகளிலிருந்து மாறுபட்டிருக்கலாம். எனவே தூள் செய்வதை முழுமையாக செய்யாவிட்டால் பகுப்பாய்வின் முடிவுகள் தவறுகிவிடக்கூடும். உலோகங்களையும் உலோகக் கலவைகளையும் தகுந்த கருவிகளால் துருவல்களாக அல்லது சீவல்களாக மாற்றிக்கொள்ள வேண்டும்.

பகுப்பாய்விற்கு தயாரிக்கப்பட்ட பொருளை (உலோகமாக அல்லது உலோகக் கலவையாக இல்லாவிட்டால்) மூன்று பகுதிகளாக பிரித்துக்கொள்ள வேண்டும். ஒரு பகுதி எதிர்அயனிகளை கண்டறியவும், மற்றொரு பகுதி நேர் அயனிகளை கண்டறியவும் பயனுகிறது. மூன்றுவது பகுதியைக் கொண்டு முன்னோடிச் சோதனைகள் செய்யலாம். பகுப்பாய்வு முடிவுகளை சரிபார்க்க வேண்டிய தேவை ஏற்பட்டால் சேம ஒதுக்கீடாக பயன்படுத்தலாம்.

111. முன்னோடிச் சோதனைகள்

முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்விற்கு முன்பு அறியவேண்டிய பொருளை சிறிது சிறிதாக எடுத்துக்கொண்டு வரிசையாக பல முன்னோடிச் சோதனைகளை செய்யவேண்டும். இச்சோதனைகளால் நாம் அறிவது மிகவும் பயனுள்ளதாக அமைகிறது. இதனால்

பகுப்பாய்வு எளிதாகிறது*, பொருளை கரைக்க தகுந்த முறையை அறியமுடிகிறது.

எதிர்அயனிகளுக்கு பின்வரும் முன்னோடிச் சோதனைகள் இங்கு ஆராயப்படுகின்றன: (அ) கரி மீது சோடியம் கார்பனேட்டுடன் பொருளை சூடு செய்தல்; (ஆ) மணிச் சோதனைகள்; (c) சுடர் நிறச் சோதனை. நேர் அயனிகளுக்குரிய முன்னோடிச் சோதனைகள் முன்பே விவரிக்கப்பட்டுள்ளன (பகுதி 109, 1–6); எனவே மீண்டும் ஆராயப்படவில்லை.

1. **கரித்துண்டுமீது சோடியம் கார்பனேட்டுடன் சூடு செய்தல்:** ஒரு கரித்துண்டில் கத்தியினால் சுரண்டி ஒரு சிறு பள்ளத்தை உண்டாக்கு. அறியப்படவேண்டிய பொருளுடன் இரண்டு மடங்கு நீரற்ற சோடியம் கார்பனேட்டை சேர்த்து பெறப்படும் கலவையை அப்பள்ளத்தில் வைத்து ஊது குழலால் ஒடுக்கும் சுடரை அதன்மீது செலுத்தி சூடு செய். (படம் 49) ஊதுகுழலை எரிகருவியின் ஒளிமிகு சுடரினுடைய விளிம்பில் வைத்து சீராக காற்றை ஊதி சுடரை கீழ்பக்கமாக கரித்துண்டிலுள்ள குழியை நோக்கி செலுத்தும்போது ஒடுக்கும் சுடர் தோன்றுகிறது என்பது நினைவிருக்கலாம். சுடர் வெறுமனே திருப்பப்படுகிறது, ஒளிமிகுந்ததாகவே உள்ளது. எரியத்தக்க கார்பன் துகள்கள் இதில் இருப்பதால் இதனுடன் தொடர்புகொள்ளும் பொருள்களை இது ஒடுக்குகிறது. மாறாக ஊதுகுழலை எரிகருவி சுடரினுள் வைத்து வேகமாக ஊதினால் ஒளியற்ற ஆக்சிஜனேற்ற சுடர் தோன்றுகிறது.

கரித்துண்டின் மீது சோடியம் கார்பனேட்டுடன் ஒடுக்கும் சுடரால் பொருளை சூடு செய்யும் போது பின்வரும் விளைவுகள் வழக்கமாக நிகழ்கின்றன. முதலில் இரட்டைச் சிதைவின் காரணமாக உப்பு, கார்பனேட்டாக மாறுகிறது; சான்றாக

$$PbCl_2 + Na_2CO_3 = PbCO_3 + 2NaCl$$

இருப்பினும் பெரும்பாலான கார்பனேட்டுகள் உயர்ந்த வெப்பநிலையில் சிதைந்து ஆக்சைடுகளையும் கார்பன்டை ஆக்சைடையும் கொடுக்கின்றன. இங்கு

$$PbCO_3 = PbO + CO_2$$

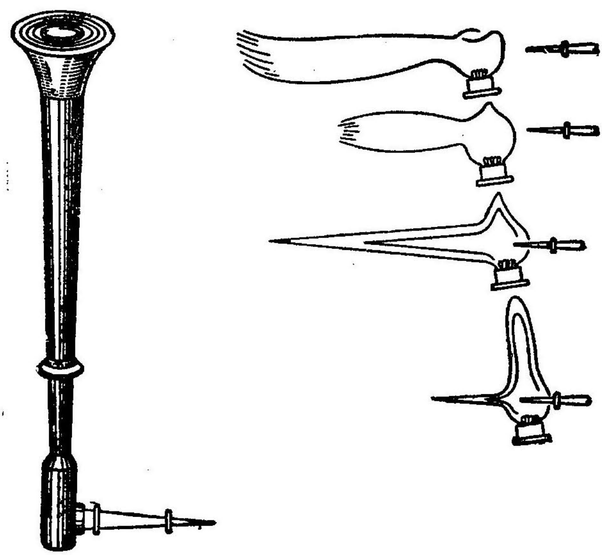
---

* பகுப்பாய வேண்டிய பொருள் கரைசலாயிருந்தால் ஒரு பகுதியை நீர்த்தொட்டிமீது வைத்து ஆவியாக்கி பெறப்படும் உலர்ந்த திண்மத்தை பல பகுதிகளாக பிரித்து முன்னோடிச் சோதனைகள் செய்யவேண்டும்.

பெரும்பான்மையான தறுவாய்களில் தோன்றும் ஆக்சைடு எரியத்தக்க கார்பன் துகள்களால் உடனே ஒடுக்கமடைந்து தனி உலோகத்தை கொடுக்கிறது. சான்ருக

$$PbO + C = Pb + CO$$

இதன் விளைவாக பிரகாசமான மணியாக உருகிய உலோகம் குழியில் தோன்றுகிறது, அல்லது உலோகம் உருகாததாயிருந்தால் உருகாத பஞ்சு போன்ற பொருள் உண்டாகிறது. உலோகம்



படம் 49. ஊது குழலும் அதன் பயனும்

எளிதில் ஆவியடைவதாயிருந்தால் அதில் சிறிதளவு ஆவியாகலாம். இது சுடரைவிட்டு வெளியேறியதும் மீண்டும் வளிமண்டல ஆக்சிஜனுல் ஏற்றமடைகிறது. எனவே குழியை சுற்றியுள்ள கரியின் குளிர்ந்த பாகத்தில் பல்வேறு நிறமுள்ள ஆக்சைடு படிவுகள் தோன்றலாம். சான்ருக, லெட் இருந்தால் மஞ்சள் நிற

லெட் ஆக்சைடு உண்டாகிறது. சிங்க் இருந்தால் ZnO வெண்ணிற படிவாக .(சூடானபோது மஞ்சளாக) தோன்றுகிறது. சிங்க், கேட்மியம், ஆர்செனிக் போன்ற மிகவும் எளிதில் ஆவியாகும் உலோகங்கள் மணிகளை கொடுப்பதில்லை. ஏனென்றால் முழுமை யாக ஆவியாகி ஒத்த ஆக்சைடுகளை படிவுகளாக கொடுக் கின்றன.

தொடர்ச்சியாகவும், ஒரே மாதிரியும் ஊதினால்தான் சரியான முடிவுகளை இச்சோதனைகளில் பெறமுடியும் என்பதை நினைவில் கொள்ளவேண்டும். இதை அடைய மூக்கினால் சுவாசிக்கும் போதே ஊதிப் பழகவேண்டும்.

சிலவேளைகளில் இச்சோதனையில் கிடைக்கும் துகள்கள் கண்ணால் பார்க்கமுடியாத அளவு நுண்ணியதாக இருக்கலாம். அத்தகைய தறுவாய்களில் குழியில் உள்ளதை ஒரு கத்தியால் வெட்டி ஒரு கலுவத்தில் கவனமாக அரை. தூள் செய்யப்பட்ட பொருளுடன் நீரை சேர்த்தால் படிகத்தின் கனமான துகள்கள் கலுவத்தின் அடியிலுள்ளன, இலேசான கார்பன் துகள்கள் நீரோட்டத்தால் கழுவி நீக்கப்படுகின்றன.

இச்சோதனையில் கிடைக்கும் உலோக மணிகள் தகடாக்கத் தக்கவை, நொறுங்கக்கூடியவை என்று வகைப்படுத்தப்பட் டுள்ளன. தகடாக்கத்தக்க மணியை சுத்தியால் தட்டினால் தட்டை யாகிறது, ஆனால் நொறுங்கக்கூடியதை தூளாக அரைக்கலாம் (சிவப்புக்கல் கலுவத்தில்).

சோதனைகளின் முடிவுகளும் அவற்றின் உட்பொருளும் அட்டவணை 30-இல் உள்ளன.

2. போரக்ஸ் மணி சோதனை : இச்சோதனையின் செயல் முறையும் அதில் சம்பந்தப்பட்ட செய்முறையின் வேதியியலும் பகுதி 54-இல் விவரிக்கப்பட்டுள்ளன. ஆக்சிஜனேற்ற, ஒடுக்க சுடர்களில் தோன்றும் மணிகள் பெரும்பாலும் வேறுபட்டுள்ளன. எனவே மணியை முதலில் ஏற்றம் செய்யும் சுடரில் சூடுபடுத்தி (படம் 50-இல் சுடரின் 1, 2 பகுதிகளில்) மணியின் நிறத்தை ஆராயவும் அடுத்து ஒடுக்கச் சுடரில் (படம் 50-இல் 3, 4 சுடர் பகுதியில்) மீண்டும் சூடு செய். இரண்டு தறுவாய்களிலும் மணியை சூடு செய்த பின் நிறத்தை கவனிக்கவும்.

அட்டவணை 30

கரித்துண்டின் மீது சோடியம் கார்பனேட்டுடன் சூடு செய்தல்

கரித்துண்டு குழியில் விளைவுகள்	குளிர்ந்த கரித்துண்டில் குழியைச் சுற்றி விளைவுகள்	இருக்கக் கூடிய உலோகங்கள்
உருகாத வெண்ணிறப் பொருளாக ஆக்சைடு, சூடு செய்யும் போது நன்றாக ஒளிர்கிறது	படிவு இல்லை	Mg, Ca, Sr, Al*
உருகாத பச்சை நிற பொருளாக ஆக்சைடு	,,	Cr
சாம்பல் நிற பஞ்சு போன்ற உலோகம் காந்தத்தால் கவரப்படுகிறது	,,	Fe,Co,Ni
சிவப்பு நிற பஞ்சு போன்ற உலோகப்பொருள்	,,	Cu
பிரகாசமான வெண்மை நிற தகடாக்கத்தக்க மணி	,,	Ag
தகடாக்கத்தக்கமணி, சுடரிலிருந்து நீக்கினுல் வெண்ணிற ஆக்சைடு படிகிறது	,,	Sn
பிரகாசமான தகடாக்கத்தக்க மணி	ஆக்சைடின் மஞ்சள் நிற படிவு	Pb
பிரகாசமான நொறுங்கும் மணி	மஞ்சள்—பழுப்பு நிற ஆக்சைடு படிவு	Bi
,,	நீல விளிம்புள்ள வெண்ணிற ஆக்சைடு படிவு	Sb
மணி ஏதும் தோன்றவில்லை	சூட்டில் மஞ்சளாகவும், குளிர்ந்தால் வெண்மையாகவும் உள்ள ஆக்சைடு படிவு	Zn
,,	செம்பழுப்பு நிற ஆக்சைடு படிவு	cd
,,	வெண்ணிற ஆக்சைடு படிவு. பூண்டின் மணம் வெளிப்படுகிறது (எச்சரிக்கை)	AS

* அலுமினியத்தைப் பின்வருமாறு கண்டறியலாம். கரித்துண்டின் குழியிலுள்ள பொருளை ஒரு சில சொட்டுகள் நீர்த்த $Co(NO_3)_2$ கரைசலால் நனைத்து ஊதுகுழல் சுடரால் மீண்டும் சூடு செய். Al இருந்தால் நீல நிற கோபால்ட் அலுமினேட் (தெனார்டு நீலம், பகுதி 53, 10) தோன்றுகிறது. மிகவும் அதிகமாக கோபால்ட் உப்பை எடுத்துக்கொள்ளக்கூடாது, ஏனென்றால் நிறத்தை மறைக்கும் கறுப்பு நிற கோபால்ட் ஆக்சைடு தோன்றலாம்.

பல்வேறுபட்ட மணிகளின் தனிச் சிறப்புகள் அட்டவணை 31-இல் தரப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 31

போரக்ஸ் மணியின் நிறங்கள்

ஆக்சிஜனேற்ற சுடரில் தோன்றும் மணிகளின் நிறம் (குளிர்ந்தபோது)	இருக்கக் கூடிய உலோகங்கள்	ஒடுக்கச் சுடரில் தோன்றும் மணிகளின் நிறம் (குளிர்ந்தபோது)
நீலம்	Co	நிலையில்லை
,, *	Cu	செம்பழுப்பு
பச்சை	Cr	பச்சை
பழுப்பு மஞ்சள் அல்லது பச்சையான மஞ்சள்	Fe	அழுக்குப் பச்சை
செம்பழும்பு	Ni	சிவப்பு அல்லது கருஞ்சிவப்பு விளிம்பு உடைய சாம்பல் நிறம்
நிறமற்றது	Sn	தம்பலப் பூச்சி சிவப்பு (காப்பர் சிறிதளவில் உள்ளபோது)**
நிறமற்றது அல்லது தெளிவில்லாதது	Zn, Ag, Pb, Bi, Cd, Sb	சாம்பல்

போரக்சு $Na_2B_4O_7.10H_2O$ மட்டுமல்லாது மைக்ரோகாஸ்மிக் உப்பும் $NaNH_4HPO.4H_2O$ நிறமுள்ள மணிகளை கொடுக்கிறது. ஆனால் பெரும்பாலும் பிந்தியது கொடுக்கும் மணிகளின் நிறம் அவ்வளவு தனிச் சிறப்புடையதல்ல. குரோமியத்தை சோதனை செய்யமட்டும் இதனை பயன்படுத்த வேண்டும், ஏனென்றால் குரோமியத்துடன் இது பச்சை நிற மணியை கொடுக்கிறது. ஆனால் இரும்புடன் கொடுப்பதில்லை. மாறாக போரக்சு இரண்டிற்கும் பச்சை நிற மணியையே கொடுக்கிறது.

* காப்பர் உப்பு மிக அதிகமாயுள்ளபோது ஆக்சிஜனேற்ற சுடரில் பச்சை நிற மணி தோன்றுகிறது.

** டின்னுக்கு சோதனை செய்ய மிகச் சிறிய அளவு (1:1,200) காப்பர் உப்பை போரக்சுடன் சேர். அளவு அதிகப்பட்டால் செம்பழுப்பு நிற மணி தோன்றுகிறது.

3. சுடர்ச் சோதனை : சோதனையில் பயன்படுத்தவேண்டிய பிளாட்டினக் கம்பியை HCl-இல் அமிழ்த்தி எடுத்து சூடுசெய்து தூய்மைப்படுத்து. கம்பியால் சிறிதளவு அறியவேண்டிய பொருளை எடுத்து எரிகருவி சுடரில் எரித்து தோன்றும் சுடரின் நிறத்தை குறித்துக்கொள். எடுத்துக்கொண்ட பொருள் கலவையாக இருந்தால் அதன் கூறுகள் தனித்தனியாக ஆவியாகின்றனவா என்று உறுதி செய்துகொள்ள வேண்டும். இதனுல் ஒன்றிற் கொன்று குறைவாக குறுக்கிடும். முதலில் சுமாராக குளிர்ந்த பகுதியான சுடரின் அடிப் பக்கத்தில் கம்பியை வை. (படம் 50-5 இல்) சிறிது நேரத்திற்குப் பின் மிகச் சூடான பகுதிக்கு (படம் 50-6 இல்) மாற்று. முடிவாக கம்பியைச் சுடரிலிருந்து நீக்கு, HCl-இல் இதை நனை. இதனுல் எளிதில் ஆவியாகாத பொருள்கள் ஆவியாகத்தக்க குளோரைடுகளாக மாறுகின்றன. மீண்டும் இதே செய்முறையை பின்பற்றிச் செய்.

வேறுபட்ட எதிர்அயனிகள் சுடரில் வேறுபட்ட நிறங்களை கொடுக்கும். (அட்டவணை 32).

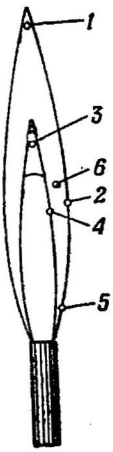
அட்டவணை 32

சுடர்ச் சோதனைகள்

சுடர் நிறம்	இருக்கத்தக்க உலோகங்கள்	சுடர் நிறம்	இருக்கத்தக்க உலோகங்கள்
மஞ்சள் (இண்டிகோ கரைசல் நீலக் கண்ணுடி மூலம் பார்த்தால் தெரியாது)	Na	செங்கல் சிவப்பு	Ca
		திண் சிவப்பு	Sr
		மஞ்சள்–பச்சை	Ba
கருஞ்சிவப்பு (இண்டிகோ கரைசல் மூலம் பார்த்தால் ஊதா நிறமாக தோன்றுகிறது)	K	பச்சை	Cu, Bi
		வான–நீலம்	Cu, Pb, As, Sb

எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட பொருள் தூய்மையாக இருந்தால் தான் மேலே விவரிக்கப்பட்ட சோதனைகளெல்லாம் தெளிவான முடிவுகளை கொடுக்கும் என்பதை நினைவில்கொள்ள வேண்டும். மறுதலையாக கலவைகளின் பகுப்பாய்வில் சில உலோகங்கள் மற்றவைகளை மறைக்கக்கூடும். எனவே முன்னேடிச் சோதனைகளின் முடிவுகளை மிகவும் கவனமாக பொருள்படுத்த வேண்டும். எக்காரணம் கொண்டும் பகுப்பாய்வை முன்னேடிச் சோதனை

களுடன் மட்டும் நிறுத்திக்கொள்ளக் கூடாது. ஒவ்வொரு ஊகத்தையும் அயனிகளுக்குரிய மற்ற சோதனைகளால் உறுதிப் படுத்தவேண்டும். முன்னேடிச் சோதனை களை முடித்த பின் பொருளை முறைப் படுத்திய பகுப்பாய்விற்கு உட்படுத்த வேண்டும். முன்பே தனியாக பிரித்து வைத்துள்ள ஒரு பகுதியைக் கொண்டு எதிர் அயனிகளையும் மற்றொரு பகுதியைக் கொண்டு நேர் அயனிகளையும் கண்டறிய லாம்.



படம் 50.
வாயு எரி கருவி சுடரின் அமைப்பு

பகுப்பாய்வு செய்யவேண்டிய பொருள் வீழ்படிவற்ற கரைசலாயிருந்தால் நேர் அயனிகளுக்கு சோதனை செய்யுமுன்பு கன உலோகங்களின் எதிர் அயனிகளை நீக்கவேண்டும். இச்செயல்முறை பின் னர் விரிவாக விவரிக்கப்படும்.

மாறுக, எடுத்துக்கொண்ட பொருள் திண்மமாகவோ அல்லது வீழ்படிவோடு கூடிய கரைசலாகவோ இருந்தால் பகுப்பாய்வின் முதல்படி அப்பொருளைக் கரைப்பதாகும்.

112. எதிர் அயனிகளைக் கண்டறிதல்

முதலில் எதிர் அயனிகளை கண்டறிவது நல்லது. சில எதிர் அயனிகளின் முன்னிலையில் குறிப்பிட்ட சில நேர்அயனிகள் இருக் காது. இதனுல் பகுப்பாய்வு எளிதாகிறது. இது பற்றி பின்னர் விளக்கமாக ஆராயப்படும். பெரும்பாலும் பகுப்பாய்வு ஈரமுறை யாயிருப்பதால் ஆராயப்படவேண்டிய பொருளை முதலில் கரைக்க வேண்டும்.

உலோகங்கள் அல்லது *உலோகக் கலவைகளாயில்லாத பொருள்களை எவ்வாறு கரைப்பதென்று முதலில் ஆராயலாம்.

(அ) திண்மப் பொருள்: பொருளைத் தனித்தனியாக பல்வேறு கரைப்பான்களுடன் சேர்த்து எதில் கரைகிறதென்று கவனித்து தகுந்த கரைப்பானை தேர்ந்தெடுக்க வேண்டும். கரைசலைக்கொண்டு எதிர்அயனிகளுக்குச் சோதனை செய்ய

* உலோகங்கள், உலோகக் கலவைகளின் பகுப்பாய்வு பகுதி 115-இல் ஆராயப்பட்டுள்ளது.

வேண்டும். கரைப்பானைத் தேர்ந்தெடுக்க பொருள் நீரில் கரைகிறதா என்று முதலில் சோதித்துப் பார் (கீழே 1-ஐ பார்). இது நீரில் கரையாவிட்டால் (அல்லது ஒரு பகுதி மட்டும் கரைந்தால்) அமிலங்களில் (HCl, HNO_3, இராஜத் திராவகம் (இந்த இரண்டு அமிலங்களின் கலவை) கரைகிறதா என்று சோதித்துப் பார். அமிலங்களிலும் கரையாவிட்டால் 3-இல் விவரித்துள்ளபடி கரைத்து பகுப்பாய்வு செய்.

1. நீரில் கரையும் பொருள்களைக் கரைப்பதும் பகுப்பாய்வு செய்வதும் : மிகச் சிறிய அளவு பொருளை சோதனைக் குழாயில் எடுத்துக்கொண்டு ஒரு சில மி.லி. வாலைவடி நீருடன் வினைப் படுத்து. தேவைப்பட்டால் சூடுசெய். இது முழுதும் கரையாவிட்டால் சுமாராகக் கரையக் கூடியதா என்று உறுதி செய். ஒரு சிறிதளவு திரவத்தை கசடிலிருந்து வடிகட்டி ஒரு சில சொட்டுகள் வடிநீரை பீங்கான் கிண்ணத்தில் அல்லது உலோகத் தகட்டில் எடுத்துக்கொண்டு ஆவியாக்கு. படிவு எஞ்சியிருந்தால் பொருள் சுமாராக கரைவது என்றறியலாம்.

பொருள் நீரில் முழுவதும் கரைவதாயிருந்தால் 0 5—1 கி பொருளைக் கொண்டு 20 மி.லி. கரைசலை தயார் செய் சிலவேளைகளில் இன்னும் குறைவாகக்கூட பொருளை எடுத்துக்கொள்ளலாம். ஏனென்றால் வடிகட்டுதல், வீழ்படிவை வடிகட்டுதல், ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவை கழுவுதல் போன்ற செயல் முறைகளுக்கு அதிக நேரம் ஆகாது. ஆனல் மிகக் குறைவாகவும் பொருளை எடுத்துக்கொள்ளக்கூடாது. இதனுல் பொருளில் மிகக் குறைவாக இருக்கும் பொருள்களை தவறிவிட்டுவிட வேண்டியிருக்கும். பின்வரும் விதிக்கு உட்பட்டிருப்பது நல்லது. பிரித்தலின்போது கிடைக்கும் வீழ்படிவுகள் அல்லது வடிநீரின் ஒரு பகுதியைக் கழித்துவிடக் கூடாது. இல்லையென்றால் பகுப்பாய்வு செய்யவேண்டிய பொருளின் அளவு குறைந்துவிடும். சில அயனிகளை கண்டறிய போதுமான அளவு பொருள் கிட்டாது.

பொருள் நீரில் சுமாராகக் கரைவதாயிருந்தால் நீரில் கரையும் கூறுகளையெல்லாம் கரைத்து கரைசலையும் கசடையும் தனித்தனியே பகுப்பாய்வு செய்யவேண்டும். இம்முறையில் நேரம் அதிகம் செலவாகலாம். பொருள் முழுவதையும் அமிலத்தில் கரைத்து ஒரே படியில் பகுப்பாய்வு செய்வதால் நேரம் அதிகமாகாது. இருப்பினும் பகுப்பாய்வு எளிதானதாகவும் முடிவுகள் நம்பத்தக்கதாகவும் இருப்பது நீரில் கரைக்கும் முறை

தான். ஏனென்றால் கரைசலில் அயனிகள் அதிகமாக இருந்தால் அவைகள் ஒன்றிற்கொன்று குறுக்கிடுவது அதிகமாக உள்ளது. பிழைகள் ஏற்படுவதும் அதிகமாயுள்ளது.

கலவையிலுள்ள நீரில் கரையும் கூறுகளை கரைத்து கரைசலையும் கரையாத கசடையும் தனித்தனியாக பகுப்பாய்வு செய்வதில் உள்ள நன்மை, ஆக்சிஜனேற்றிகளும் ஒடுக்கிகளும் ஒருங்கே இருந்தால் ஏற்படும் சிக்கல்களை சிலவேளைகளில் தவிர்ப்பது ஆகும். இச்செய்முறை அறியவேண்டிய கலவையின் உண்மையான இயைபு பற்றிய சரியான கருத்தை கொடுக்கிறது. சான்றாக ஒரு கலவையில் $BaCrO_4$-ம் KI-ம் இருந்தால் இந்த இரண்டு பொருள்களையும் எளிதில் பிரித்துவிடலாம். ஏனென்றால் $BaCrO_4$ கரையாது. KI எளிதில் கரைகிறது. கரைசலையும் கரையாத கசடையும் தனித்தனியாகப் பகுப்பாய்வு செய்தால் கலவையின் இயைபு பற்றிய முழுமையான சரியான குறிப்பு கிடைக்கிறது. கலவையை அமிலத்தில் கரைத்தால் வேறுவிதமான முடிவு கிடைக்கிறது. கரைக்கும்போது பின்வரும் வினை நிகழ்கிறது.

$$2BaCrO_4 + 6KI + 16HCl$$
$$= 2BaCl_2 + 2CrCl_3 + 3I_2 + 6KCl + 8H_2O$$

ஆகவே, போதுமான KI இருந்தால் CrO_4^{--} அயனிகளுக்குப் பதில் Cr^{+++} எதிர்அயனிகள் கண்டறியப்படும். I^- அயனிகளுடன் தனி அயோடின் கண்டுபிடிக்கப்படும். அதாவது கலவையின் இயைபு பற்றிய மிகவும் தவறான முடிவுகளை பெறவேண்டியிருக்கும்.

முறைபடுத்திய பகுப்பாய்விற்கு முன்பு கரைசலின் நிறத்தை குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். pH-ஐ நிர்ணயிக்கவேண்டும். இது வழக்கமானதே.

கரைசலின் நிறத்தைக் கொண்டு நிறமுள்ள அயனிகள் உள்ளனவா இல்லையா என்று (Cu^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Fe^{++}, Cr^{+++}, CrO_4^{--}, $Cr_2O_7^{--}$, MnO_4^-) ஊகிக்கலாம். சிலவேளைகளில் இவற்றில் சில இருப்பதை நேரடியாக தெரிந்துகொள்ளலாம்.

கரைசலின் pH-ஐ நிர்ணயிப்பதாலும் குறிப்பிட்ட சில அயனிகள் இருப்பதை முன்னரே தெரிந்துகொள்ளலாம். கரைசலின் (பொருள் முழுவதும் நீரில் கரைந்தால்) ஒரு பகுதியை எடுத்துக்கொண்டு நேரடியாக pH-ஐ நிர்ணயிக்கலாம். அல்லது

கரையாத கசடை வடிகட்டி வடிநீரின் (பொருள் நீரில் சுமாராகக் கரைந்தால்) pH-ஐ நிர்ணயிக்கலாம். பொருளை அமிலத்தில் கரைக்கவேண்டியிருந்தால் கரைசலின் ஒரு பகுதியை காரத்தினால் கவனமாக நடுநிலைப்படுத்தவேண்டும். கலக்கினாலும் மறையாத கலங்கல் தோன்றும் வரை காரத்தை சேர்க்க வேண்டும். கலங்கலை வடிகட்டிவிட்டு கிடைக்கும் கரைசலின் pH-ஐ நிர்ணயிக்கவேண்டும்.

கரைசல் காரத் தன்மையுடன் இருந்தால் தனி காரங்கள் இருக்கலாம். வீரியமற்ற காரங்கள், வீரியமற்ற அமிலங்களின் உப்புகளுடைய நீராற்பகுப்படைந்த கரைசலாயிருக்கலாம் (Na_2CO_3, Na_2S, $Na_2B_4O_7$, CH_3COONa).

கரைசல் அமிலத் தன்மையுடனிருந்தால் தனி அமிலங்கள் இருக்கலாம். அல்லது $NaHSO_4$ போன்ற அமில உப்புகள் இருக்கலாம். வீரியமிக்க அமிலங்கள் வீரியமற்ற காரங்களின் உப்புகளான NH_4Cl, $AlCl_3$, $CuSO_4$ போன்றவை இருக்கலாம்.

முடிவாக கரைசல் நடுநிலையாக இருக்குமானால் வீரியமற்ற, அமிலம் வீரியமிக்க காரங்களின் நீராற்பகுப்படையா உப்புகள் இருக்கலாம். அல்லது CH_3COONH_4 போன்ற வீரியமற்ற காரத்தின் (சமமான திறனுள்ளவை) நீராற்பகுப்படைந்த உப்புகள் இருக்கலாம்.

pH நிர்ணயித்தலின் முடிவுகளை தீர்மானம் செய்யக்கூடியதாக ஏற்றுக்கொள்ளக் கூடாது. அயனிகளுடைய சோதனைகளால் பகுப்பாய்வின்போது அவைகளை சரிபார்த்து உறுதிசெய்ய வேண்டும். இத்தகைய தறுவாய்களில் அவைகள் பயனுள்ளவைகளாயுள்ளன. ஏனென்றால் முடிவுகளை நம்புதற்குரியதாக்குகின்றன, அல்லது தவறு நேர்ந்துள்ளது என்பதை காட்டுகிறது.

2. நீரில் கரையாத பொருள்களைக் கரைத்துப் பகுப்பாய்வு செய்தல் : பொருள் நீரில் கரையாவிட்டால் அமிலங்களில் கரைகிறதா என்று சோதித்துப் பார். பின்வருமாறு செய்.

(அ) சோதனைக் குழாயில் சிறிது பொருளை எடுத்துக் கொண்டு நீர்த்த (2N) ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்து. ஏதாவது வாயுக்கள் (CO_2, SO_2, H_2S, NO_2) வெளிப்படுகின்றனவா என்று கவனி. அடுத்து வரும் நேர்அயனிகளுக்கான பகுப்பாய்வில் இதை பயன்படுத்தலாம். குளிர்ந்த நிலையில் கரையாவிட்டால் சூடு செய். கலவையை சூடுசெய். சூடுசெய்யும்போது முழுவதும் கரையாவிட்டால் நீர்த்த அமிலத்தை நீக்கி அடர் அமிலத்தை சேர்.

(ஆ) முந்திய சோதனையின் விளைவை பொருள்படுத்தாது பொருளின் மற்றொரு பகுதியை HNO_3-டன் (ஒ. அ. 1.2) சூடு செய்.

(இ) முடிவாக ஹைட்ரோகுளோரிக் அல்லது நைட்ரிக் அமிலத்தில் (தனித் தனியாக) கரையாவிட்டால் இந்த இரண்டு அமிலங்களின் கலவையுடன் (இராஜத் திராவகம்) சூடு செய்யும் போது கரைகிறதா என்று சோதித்துப் பார்.

நீரில் கரையாத பெரும்பாலான பொருள்கள் நீர்த்த HCl-இல் கூட கரைகிறது. HCl-இல் கரையாத பல பொருள்களை HNO_3 அதன் ஆக்சிஜனேற்ற பண்பின் காரணமாக கரைகிறது. தொகுதி IV சல்பைடுகள் : CuS, PbS, Bi_2S_3, முதலியன இதில் அடங்கும். இருப்பினும் HNO_3-இல் கரையாத பிஸ்மத், ஆண்டிமணி, டின் ஆகியவற்றின் சில சேர்மங்கள் HCl-இல் கரைகின்றன. நைட்ரிக் அமிலத்தைவிட மிகுந்த ஆக்சிஜனேற்ற பண்புள்ள இராஜத் திராவகம் HCl அல்லது HNO_3-இல கரையாத (தனித் தனியாக) HgS போன்ற சில பொருள்களை கரைக்கிறது. அவைகளை கரைத்து 3-இல் விவரித்துள்ளபடி ஆராய வேண்டும்.

HCl, HNO_3 இரண்டிலும் பொருள் கரைந்தால் பல தறுவாய்களில் HNO_3-தான் பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஏனென்றால் குளோரைடுகளைவிட நைட்ரேட்டுகள் எளிதில் ஆவியாகாதவை. எனவே மிகையான அமிலத்தை ஆவியாக்கி நீக்கும்போது பொருளின் எந்த பகுதியையும் இழக்கக்கூடிய நெருக்கடி ஏற்படாது.*

அதிகமான H^+ அயனிச் செறிவுகளில் தொகுதி IV, V-இன் சில சல்பைடுகள் (குறிப்பாக CdS) முழுமையாக வீழ்படிவடையாதிருப்பதால் ஆவியாக்குதல் தேவைப்படுகிறது. மேலும் மிகையான நைட்ரிக் அமிலம் அல்லது இராஜத் திராவகத்தைச் சேர்க்கக்கூடாது. ஏனென்றால் தொகுதிகள் IV, V வீழ்படிவடைதலின் போது இவை ஹைட்ரஜன் சல்பைடை சல்பராக ஏற்றம் செய்கின்றன. இதனால் இத்தொகுதிகள் வீழ்படிவடைவது தடுக்கப்படுகின்றன.

---

* ஆர்செனிக்கை கொண்ட ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கரைசலை ஆவியாக்கக்கூடாது. ஏனென்றால் $AgCl_3$ ஆவியாகக்கூடியது. $HgCl_2$ எளிதில் ஆவியாவதால் கவனமின்றி ஆவியாக்கும்போது மெர்க்குரியும் இழக்கப்படலாம்.

அதே சமயத்தில் எதிர்அயனிகளை கண்டறிவதில் குறுக்கிடும் பெரும்பாலான நேர்அயனிகள் அமிலங்களுடன் ஆவியாக்கும் போது நீக்கப்படுகின்றன (அதற்கிணையான அமிலங்களாக ஆவியாகி அல்லது ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து). இச்செய்முறையால் PO_4^{---} அயனிகள் நீங்குவதில்லை. இது இருப்பதால் பல சங்கடங்கள் ஏற்படுகின்றன. ஏனென்றால் $(NH_4)_2S$-ஆல் வீழ்படிவடைதல் செய்யும் போது தொகுதி II எதிர் அயனிகளும், மக்னீசியமும் தொகுதி III எதிர் அயனிகளுடன் பாஸ்பேட்டுகளாக வீழ்படிவடைகின்றன. PO_4^{---}-இன் முன்னிலையில் எதிர் அயனிகளைப் பகுப்பாய்வது பகுதி 113-இல் ஆராயப்பட்டுள்ளது.*

கரைசலிலிருந்து NO_3^- அயனிகள் முழுவதையும் நீக்க சிறிதளவு சல்பூரிக் அமிலத்தை சேர்த்து SO_3-இன் அடர் வெண் புகை தோன்றும் வரை ஆவியாக்க வேண்டும். தொகுதி IV எதிர் அயனிகளின் பகுப்பாய்வில் இச் செய்முறை பயன்படுகிறது. இருப்பினும் Ba^{++}, Sr^{++}, Pb^{++} அயனிகள் ஏதாவது இருந்தால் சல்பூரிக் அமிலத்தால் சல்பேட்டுகளாக (Ca^{++}-மும் ஓரளவு) வீழ்படிவடையும் என்பதை நினைவில் கொள்ள வேண்டும். ஆகையால் பகுப்பாய்வு சிக்கலாகிறது. எனவே இந்த அயனிகள் இருந்தால் உலரும் வரை வெறுமனே ஆவியாக்கி மிகையான நைட்ரிக் அமிலத்தை நீக்கவேண்டும்.

ஆவியாக்கும்போது உலர்ந்த திண்மத்தை மிக அதிகமாக சூடு செய்வதை கவனமாக தவிர்க்க வேண்டும். ஏனென்றால் பல உப்புகள் சிதைந்து அவற்றிற்கிணையான ஆக்சைடுகளை கொடுக்கின்றன. இந்த ஆக்சைடுகள் அமிலங்களில் நன்கு சூடு செய்த பின்னும் கரைவதில்லை. இதை தவிர்க்க ஆவியாக்கலை நீர்த் தொட்டிமீது செய்வது சிறந்தது.

இத்தறுவாய்களில் எதிர்அயனிகளை கண்டறிய பயன்படும் கரைசல் பின்வருமாறு தயாரிக்கப்படுகிறது.

முன்னோடிச் சோதனைகளால் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட தகுந்த கரைப்பான் அமிலத்தில் சுமார் 0.5 கி. பொருளை குறைந்தபட்ச அளவு அமிலத்தில் கரை. கரைசலை பீங்கான் கிண்ணத்தில்

* எதிர் அயனிகளுக்கான சோதனைகளில் குறுக்கிடும் SiO_3^{--}. F^- அயனிகளை நீக்குவது பகுதி 3-இல் விவரிக்கப்பட்டுள்ளது.

எடுத்துக்கொண்டு உலரும் வரை* கவனமாக ஆவியாக்கு, உலர்ந்த திண்மத்தை 4-5 மி. லி. 2N HCl-டன் சூடு செய். 15-20 மி. லி. நீருடன் விளாவு. வீழ்படிவு உண்டானால் (சில்வர், லெட், ஒரிணை திறன் மெர்க்குரி ஆகியவற்றின் குளோரைடுகளும் பிஸ்மத், ஆண்டிமனி, டின் ஆகியவற்றின் கார உப்புகளும்) வடிகட்டி வீழ்படிவை பகுதி 79, 3-7 இல் விவரித்துள்ளபடி ஆராய்க. வடிநீரை அட்டவணை 26 (3-10)-இல் காட்டியபடியும் அதற்கிணையான பகுப்பாய்வு செய்முறைப்படியும் (பகுதி 79) ஆராய்க.

பொருளை HNO_3-இல் அல்லது இராஜத் திராவகத்தில் கரைத்தால் கரைசலில் Sn^{++}, Fe^{++}, Hg_2^{++} அயனிகள் இருக்கமுடியாது. எனவே இதை கருத்தில் கொள்ளவேண்டும்.

3. அமிலங்களில் கரையாத பொருள்களைக் கரைத்தலும், பகுப்பாய்வு செய்தலும்: அமிலங்களில் கரையாத பொருள்கள் பின்வருவன: சில்வர் ஹேலைடுகள்** AgCl, AgBr, AgI; சுமாராக கரையும் சல்பேட்டுகள்*** $BaSO_4$, $SrSO_4$, $(CaSO_4)$, $PbSO_4$, இயற்கையில் கிடைக்கும் அல்லது வீழ்படிவுகளை நன்கு சூடு செய்வதால் கிடைக்கும் ஆக்சைடுகள் Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3; மேலும் SnO_2, SiO_2 போன்ற ஆக்சைடுகள், பல சிலிகேட்டுகள், குரோமைட் $Fe(CrO_2)_2$, ஃபெல்டுஸ்பார் (CaF_2), சல்பர், கார்பன் மற்ற சில பொருள்கள் இவ்வகையைச் சார்ந்தவையே.

மேற்குறிப்பிடப்பட்ட ஹேலைடுகளையும் சல்பேட்டுகளையும் கரைக்கும் முறைகள் முன்பே ஆராயப்பட்டுள்ளன.

---

* SO_3 வெண்ணிற புகையாக வரும்வரை ஆவியாக்க வேண்டும். (பொருள் HNO_3-இல் அல்லது இராஜத் திராவகத்தில் கரைக்கப்பட்டிருந்தால் சுமாராக கரையும் சல்பேட்டுகளை கொடுக்கக்கூடிய Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Pb^{++} அயனிகள் இல்லாதிருந்தால், பொருள் HCl-இல் கரைக்கப்பட்டிருந்தால், மிகையான அமிலத்தை நீக்கவேண்டியதில்லை. இதை அம்மோனியாவால் கரைசல் காரத்தன்மை அடையும்வரை காரப்படுத்த வேண்டும். பிறகு கரைசல் இலேசாக அமிலத்தன்மை அடையும்வரை 2N HCl சேர்க்கப்படுகிறது. தொடர்ந்து அதிகமான HCl சேர் (மொத்த கன அளவில் $\frac{1}{5}$ பங்கு). NH_4OH-ஐ சேர்க்குமுன்பு NH_4^+-க்கு சோதனை செய்.

* அடர் HCl-இல் சில்வர் குளோரைடு கரைந்து $H[AgCl_2]$ அணைவுச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. ஆனால் கரைசலை நீருடன் விளாவும்போது மீண்டும் வீழ்படிவடைகிறது.

** அடர் அமிலங்களில் லெட் சல்பேட் கணிசமான அளவு கரைந்து $Pb(HSO_4)_2$ அமில உப்பைக் கொடுக்கிறது.

சான்ருக NH_4OH-இல் AgCl கரைந்து $[Ag(NH_3)_2]Cl$ அணைவு உப்பை கொடுக்கிறது. இதை HNO_3 கரைசலால் அமிலப்படுத்தினால் சிதைகிறது (பகுதி 66). சிங்க், H_2SO_4-டன் சேர்த்து சூடு செய்தால் AgI, AgBr-ஐ கரைக்கலாம். சான்ருக:

$$2AgI + Zn + H_2SO_4 = \downarrow 2Ag + ZnSO_4 + 2HI$$

வீழ்படிவடையும் கறுப்பு நிற சில்வர் உலோக வீழ்படிவை சூடான HNO_3-இல் (ஒ. அ. 1.2) கரைத்து கரைசலிலுள்ள Ag^+ அயனிகளை அதன் தனிச் சிறப்பு வினைகளால் கண்டறியலாம் (பகுதி 67).

கரைசலிலுள்ள I^-, Br^- நேர் அயனிகளை பகுதி 99, 4-இல் விவரித்துள்ளபடி கண்டறியலாம்.

லெட் சல்பேட், $PbSO_4$ 30% அம்மோனியம் அசிட்டேட் கரைசலிலும் மிகுதியான கடுங்காரங்களிலும் கரைகிறது. முடிவில் கிடைக்கும் கரைசலுடன் K_2CrO_4-ஐ வினைப்படுத்தி (காரம் கரைப்பாளுக பயன்படுத்தப்பட்டிருந்தால் CH_3COOH-ஐ சேர்த்த பின்) Pb^{++} அயனியைக் கண்டறியலாம். பேரியம், ஸ்டிரான்ஷியம், கால்சியம் ஆகியவற்றின் சல்பேட்டுகளை அடர் Na_2CO_3 கரைசலுடன் திரும்பத் திரும்ப கொதிக்க வைத்து ஆராயலாம். Na_2CO_3, K_2CO_3 கலவையுடன் உருக்கி இவைகளை இணையான கார்பனேட்டுகளாகவும் மாற்றலாம் (பகுதி 35, 2).

சிலிக்கா, SiO_2, சிலிகேட்டுகள் அமிலங்களால் சிதைவடையாமலிருந்தால் நன்ருக தூள் செய்யப்பட்ட பொருள்களை அதைப் போல் 6 மடங்கு $Na_2CO_3 + K_2CO_3$-டன் உருக்கி கரைக்கலாம். கரையக்கூடிய சோடியம், பொட்டாசியம் சிலிகேட்டுகள் தோன்றுகின்றன. சான்ருக,

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2 \uparrow$$

உருகியதைக் குளிர்வித்து நீர்த்த HCl-டன் கவனமாக வினைப்படுத்தி கரைசலை இரண்டு அல்லது மூன்று தடவைகள் அடர் HCl-டன் வினைப்படுத்தி, கரையாத சிலிசிக் அமிலமாக மாற்றி உலரும் வரை ஆவியாக்கவேண்டும். கடைசியில் கசடை 1–2 மி.லி. அடர் HCl-டன் சூடு செய்யவேண்டும். இத்துடன் சிறிது நீரை சேர்த்து கரையாத சிலிசிக் அமிலத்தை வடிகட்டவேண்டும்.

கரைசலைக்கொண்டு எதிர்அயனிகளுக்கு வழக்கமான முறையில் சோதனைகள் செய்யவேண்டும்.

சிலிகேட்டுகளைச் சிதைக்க இம்முறையை பயன்படுத்தினால் K^+, Na^+-ஐ கண்டறிய இயலாது. ஏனென்றால் உருக்கும் கலவையில் இந்த எதிர்அயனிகள் உள்ளன. ஆகவே K^+, Na^+-க்கு சோதனை செய்ய வேண்டுமென்றால் ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் (HF), சல்பூரிக் அமிலங்களின் கலவையைக் கொண்டு சிலிகேட்டுகளை சிதைக்க வேண்டும். இதை பிளாட்டின மூசையில் நிகழ்த்த வேண்டும். நன்கு தூளாக்கப்பட்ட சிறிதளவு பொருளுடன் 2-3 மி.லி. தூய்மையான ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்தையும் ஒரு சில சொட்டுகள் அடர் சல்பூரிக் அமிலத்தையும் சேர்த்து வினைப் படுத்து. புகை நீக்கும் அறையில் சிறிய சுடரைக் கொண்டு உலரும் வரை திரவத்தை ஆவியாக்கு. உலர்ந்த கசடை சிறிது HF-ஆல் நனைத்து மீண்டும் ஆவியாக்கு. சிலிக்கன் ஃபுளூரைடு, SiF_4 ஆவியாக தோன்றுகிறது. HF-டன் இரண்டு அல்லது மூன்று ஆவியாக்கலுக்குப் பின் சிலிகேட் முழுமையாக சிதைக்கப்பட்டு பொருளிலிருந்து சிலிசிக் அமிலம் நீக்கப்படுகிறது. கடைசி ஆவியாக்கலுக்குப் பின் கிடைக்கும் கசடை HCl-இல் கரைத்து எதிர்அயனிகளுக்கு சோதனை செய்யவேண்டும்.

அலுமினியம், இரும்பு ஆகியவற்றின் கரையாத ஆக்சைடுகளை (Al_2O_3, Fe_2O_3) $KHSO_4$-டன் உருக்கும்போது கரைகின்றன. அப்போது அவற்றிற்கிணையான சல்பேட்டுகள் தோன்றுகின்றன. சான்றாக

$$Al_2O_3 + 6KHSO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O.$$

உருக்குதலைப் பின்வருமாறு நிகழ்த்தலாம். நன்றாக தூள் செய்யப்பட்ட சிறிதளவு பொருளை அதைப்போல் 12 மடங்கு $KHSO_4$-டன் கலந்து கிடைக்கும் கலவையை ஒரு மூசையில் எடுத்துக்கொண்டு சூடு செய். பொங்குவது நின்று ஒருபடித்தான திரவப் பொருள் கிடைக்கும்வரை சூடு செய். உருக்கியதை குளிர வைத்து சிறிது நீருடன் சூடு செய்து *எதிர்அயனிகளுக்கு சோதனை செய்.

குரோமிக் ஆக்சைடு, Cr_2O_3, குரோமைட், $Fe(CrO_2)_2$ போன்ற பொருள்களை கரைக்க Na_2CO_3 (2 பங்கு)-டன் $NaNO_3$

---

* Al_2O_3, Cr_2O_3 போன்ற ஈரியல்பு ஆக்சைடுகளை கரைக்க Na_2CO_3-டன் உருக்க வேண்டும் என்பதை நினைவில் கொள்ளவும். அப்போது அலுமினேட்டும் குரோமேட்டும் உண்டாகின்றன. CrO_3-ஐ $NaCO_3$, $NaNO_3$-டன் கீழே விவரித்துள்ளதுபோல உருக்க வேண்டும்.

அல்லது KNO_3 (ஒரு பங்கு) சேர்த்து தயாரிக்கப்படும் கலவையை ஆறு மடங்கு சேர்த்து உருக்க வேண்டும். மூன்றிணைதிறன் குரோமியம் ஆறிணைதிறன் குரோமியமாக ஏற்றமடைகிறது.

$$Cr_2O_3 + 2Na_2CO_3 + 3KNO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3KNO_2 + 2CO_2 \uparrow$$

உருக்கப்பட்டதை நீரில் கரைத்து குரோமேட்டை பெறலாம். CrO_4^{--} அயனிக்கான சோதனையைக் கொண்டு இதை கண்டறியலாம் (பகுதி 54). குரோமைட்டை இப்படி வினைப்படுத்திய பின் கசடில் இரும்பு அமிலத்தில் கரையாத Fe_2O_3 உள்ளது.

டின் டைஆக்சைடையும், SnO_2 மெட்டா ஆண்டிமனிக் அமிலத்தையும் $HSbO_3$ கரைக்க ஆறு மடங்கு சோடியம் கார்பனேட் சல்பர் (1:1) கலவையுடன் உருக்கவேண்டும். நீரில் கரையும் தயோ உப்புகள் அப்போது தோன்றுகின்றன.

$$2SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 9S = 2Na_2SnS_3 + 2CO_2 + 3SO_2.$$

மூடப்பட்ட மூசையில் எடுத்துக்கொண்டு புகை நீக்கும் அறையில் சிறிய சுடரை பயன்படுத்தி உருக்குதலை நிகழ்த்த வேண்டும். மிகையான சல்பர் ஆவியாகி எரியும் வரை சூடு படுத்துவதை தொடரவேண்டும். உருக்கியதை குளிரவைத்து, சூடான நீருடன் வினைப்படுத்தி கரையாத கசடு வடிகட்டப்படுகிறது. வடிநீரைக் கொண்டு ஆண்டிமனி, டின் ஆகியவற்றிற்கு சோதனை செய்யலாம் (தயோ உப்புகளை சிதைப்பதில் தொடங்கி அட்டவணை 26-இன்படி).

உலோகக் கலவைகளை HNO_3-இல் கரைக்கும்போது புதிதாக தோன்றும் மெட்டாஸ்டேன்னிக், மெட்டாஆண்டிமனி ($HSbO_3$) அமிலங்கள் சூடான அடர் HCl-இல் கணிசமான அளவு கரைகின்றன. உலோகக் கலவைகளிலுள்ள டின், ஆண்டிமனியைக் கண்டறிய இதை எளிதில் பயன்படுத்தலாம்.

CaF_2 போன்ற கரையாத ஃபுளூரைடுகளை SiF_4 தோன்றும் வினையால் கண்டறியலாம் (பகுதி 94, 4). கரையாத ஃபுளூரைடுகளை பிளாட்டின மூசையில் அடர் H_2SO_4-டன் சூடு செய்தும் சிதைக்கலாம். H_2SO_4 ஆவியாகி உலர்ந்தநிலை ஏற்படும் வரை சூடு செய்வதைத் (புகை நீக்கும் அறையில்) தொடர வேண்டும். சூடு செய்யும்போது தனி HF ஃபுளூரைடிலிருந்து

வெளியேற்றப்படுகிறது. கசடில் $CaSO_4$ போன்ற அதற்கிணையான சல்பேட்டு உள்ளது. இதை கரைத்து வழக்கமான முறைகளால் ஆராயலாம்.

கார்பனை அதன் கறுப்பு நிறத்தால் கண்டறியலாம். Na_2CO_3, $NaNO_3$ கலவையுடன் சூடு செய்து எரிக்கும்போது தோன்றும் சுண்ணாம்பு நீரை கலங்கலாக்கும் CO_2-ஐக் கொண்டும் கண்டறியலாம்.

சல்பரை அது எரியும்போது தோன்றும் நீல நிறச் சுடரைக் கொண்டு அறியலாம். SO_2 தோன்றுவது (அதன் மணத்தால்); குறுகிய, ஒரு பக்கத்தில் மூடப்பட்ட குழாயில் பொருளை சூடு செய்யும்போது பதங்கமாகும் திறன் ஆகியவற்றாலும் இதை கண்டறியலாம்.*

ஆ. வீழ்படிவுடன் கூடிய கரைசல் பகுப்பாய்வுப் பொருள்: இத்தறுவாயில் வீழ்படிவை வடிகட்டி அமிலங்களில் அதன் கரை திறன் ஆராயப்படுகிறது. அமிலங்களில் கரையும் பொருளின் கூறுகளை எஞ்சிய கரைசலுடன் சேர்த்து வழக்கமான முறையில் எதிர்அயனிகளுக்கு பகுப்பாய்வு செய்யலாம்.** மேலே விவரிக்கப் பட்டுள்ளது போல் (ப. 708) கரையாத கசடு சிதைக்கப்படுகிறது.

113. பாஸ்பேட் நேர்அயனி முன்னிலையில் எதிர் அயனி கண்டறிதல்

கரைசலில் பாஸ்பேட் அயனிகள் இருந்தால் தொகுதிகள் II, I-லிருந்து தொகுதி III எதிர்அயனிகளை பிரிப்பதில் குறுக்கிடு கின்றன என்று முன்பே கூறப்பட்டது. கரைசலின் அமிலத் தன்மை மாறி கார அல்லது நடுநிலை நிலையை எய்தும்போது தோன்றும் தொகுதி II எதிர்அயனிகள், மக்னீசியம் ஆகியவற்றின் பாஸ்பேட்டுகள் நீரில் கரையாமலும் அமிலங்களில் கரைபவைகளா கவும் இருப்பதே இதற்கு காரணம். இதுவேதான் சரியாக காரக்

---

* சில பொருள்களை அமிலங்களுடன் வினைப்படுத்தும்போது தயோ சல்பேட்டுகள் சிதைவதால் அல்லது சல்பைடுகள் ஏற்றமடைவதால் சல்பர் தோன்றுகிறது என்பது நினைவுகூறத் தக்கது.

** மற்றொரு முறையில் பகுதி 112,) § 1-இல் குறிப்பிட்டுள்ளதுபோல் கரைசல்களை தனியாக பகுப்பாய்வு செய்யலாம். தரப்பட்ட பொருள் வீழ்படிவில்லாத கரைசலாயிருந்தால் அட்டவணை 26-இல் குறிப்பிட்டுள்ளது போல் எதிர்அயனிகளுக்கு சோதனை செய்யலாம்.

கரைசலில் தொகுதி III எதிர்அயனிகள் அம்மோனியம்சல்பைடால் வீழ்படிவடைதலின் போது நிகழ்கிறது (பகுதி 52). எனவே பாஸ்பேட்டுகளின் முன்னிலையில் $(NH_4)_2S$-டன் வினைப்படுத்தி தொகுதி II-லிருந்து தொகுதி III எதிர்அயனிகளை பிரிக்க இயலாது என்பது தெளிவாகிறது. Mg^{++}-டன் தொகுதி II எதிர் அயனிகள் முழுமையாக அல்லது அரை குறையாக வீழ்படிவடையலாம் (PO_4^{---}-இன் அளவைப் பொருத்து). எனவே பிரித்தலை நிகழ்த்த பாஸ்பேட் அயனிகளை நீக்கவேண்டும்.

பல முறைகளால் பாஸ்பேட் அயனிகளை நீக்கலாம். அவை பின் வருவன : ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கரைசலில் $SnCl_4$ அல்லது ZrO_2Cl_2-ஆல் நைட்ரிக் அமிலக் கரைசலில் Bi^{+++} அயனிகளால் அல்லது அசிட்டேட் தாங்கல் கலவை முன்னிலையில் Fe^{+++} அயனிகளால் PO_4^{---}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்யலாம். இங்கு கடைசி முறை மட்டும் விரிவாக ஆராயப்படுகிறது. pH மதிப்பு சுமார் 5 உள்ள $CH_3COOH + CH_3COONH_4$ தாங்கல் கலவை முன்னிலையில் PO_4^{---} அயனி முழுவதையும் $FePO_4$-ஆக வீழ்படிவடையச் செய்யலாம் என்பதே இங்கு அடிப்படையாக உள்ளது. இந்த pH-இல் Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++} அயனிகளுடன் Zn^{++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Fe^{++} கரைசலில் உள்ளன. மாறாக அலுமினியம், குரோமியம் ஆகியவற்றின் பாஸ்பேட்டுகள் $FePO_4$-டன் வீழ்படிவடையலாம். முழுமையான வீழ்படிவடைதலுக்கு மிகையான Fe^{+++} அயனிகள் குறுக்கீடாக உள்ளன. ஏனென்றால் அணைவுச் சேர்மம் உண்டாவதால் $FePO_4$ வீழ்படிவு கரைகிறது. கரைசலை கொதிக்க வைத்து Fe^{+++} அயனிகளை நீக்கு. PO_4^{---} முழுமையாக வீழ்படிவடைந்ததா என்று உறுதி செய்து கொள்கிறோம். பிறகு மிகையான Fe^{+++} அயனிகளை கார அசிட்டேட்டாக, $CH_3COO(OH)_2Fe$ வீழ்படிவடையச் செய்யலாம். அலுமினியம், குரோமியம் ஆகியவற்றின் கார அசிட்டேட்டுகளும் (இந்த தனிமங்களின் அயனிகள் இன்னும் கரைசலில் இருந்தால்) இத்துடன் வீழ்படிவடையலாம்.

PO_4^{---}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்வதில் தோன்றும் பாஸ்பேட்டுகளின் வீழ்படிவைக் கொண்டு Al^{+++}, Cr^{+++}-க்கு சோதனை செய்யலாம். கரைசலை பயன்படுத்தி தொகுதிகள் III, II, I-க்கு சோதனை செய்யலாம்.

ஆராயப்படுகின்ற கரைசல் எல்லா ஐந்து பகுப்பாய்வு தொகுதிகளின் அயனிகளையும் பாஸ்பேட் அயனிகளையும் கொண்டிருந்தால் தொகுதிகள் IV, V-ஐ வழக்கமான முறையில் பிரித்து

பகுப்பாய்வு செய்யலாம். பிரித்தலுக்குப் பின் கிடைக்கும் கரைசல் தொகுதிகள் III, II, I எதிர் அயனிகளை கொண்டுள்ளது. இதை கீழ்க் காட்டியவாறு ஆராயலாம். பகுப்பாய்வு செய்முறை அட்டவணை 33-இல் விளக்கமாக தரப்பட்டுள்ளன.

தொகுதிகள் III, II, I எதிர்அயனிகளை பாஸ்பேட் அயனிகள் முன்னிலையில் பகுப்பாய்வு செய்தல்.

1. முன்னோடிச் சோதனைகளும், Fe^{++} ஆக்சிஜனேற்றமும்: ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் தொகுதிகள் IV, V-ஐ பிரித்த பின் கிடைக்கும் வடிநீரை 15–20 மி.லி.-க்கு ஆவியாக்கு. H_2S-ஐ நீக்கு, வீழ்படிவடைந்த சல்பரை நீக்கு. 1–2 மி லி. H_2O_2 கரைசலுடன் ஒரு சில நிமிடங்கள் சூடு செய்து Fe^{++}-ஐ Fe^{+++}-ஆக ஆக்சிஜனேற்றமடையச் செய். இக் கரைசலை தனித்தனியாக எடுத்துக்கொண்டு பின்வரும் அயனிகளுக்கு சோதனை செய்க.

(அ) PO_4^{---}. அம்மோனியம் மாலிப்டேட்டுடன்* செய்யும் சோதனை அல்லது $(NH_4)_2MoO_4$-டன் செய்யப்படும் பொட்டுச் சோதனை (டார்ட்டாரிக் அமிலம், பென்சிடீன் முன்பு பகுதி 92, 5) ஆகியவற்றால் இதை கண்டறியலாம்.

(ஆ) Fe^{+++}, HCl** முன்னிலையில் $K_4[Fe(CN)_6]$-டன் வினைப்படுத்தி இதை அறியலாம்.

(இ) வழக்கமான சோதனைகளால் NH_4^+-ஐக் கண்டறியலாம்.

பாஸ்பேட் இருந்தால் 2-இல் விவரித்துள்ளபடி ஆராய்க. பாஸ்பேட் இல்லையென்றால் பகுதி 60-இன் படி கரைசலை பகுப்பாய்வு செய்க.

---

* அம்மோனியம் மாலிப்டேட் சோதனைக்கு 0.5—1 மி.லி. கரைசலை 1–2 மி.லி. HNO_3 (ஒ.அ. 1.2)-டன் கொதிக்க வைத்து அத்துடன் அதைப் போல் ஐந்து மடங்கு கனஅளவு வினைப்பொருளை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். வினைப்பொருள் 40—50° சூடு செய்யப்பட்டிருக்க வேண்டும். வீழ்படிவு தோன்றவில்லையென்றால் வைத்திரு, சிறிது திண்ம NH_4NO_3-ஐ சேர்ப்பது நலமாகும்.

** ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் தொகுதிகள் IV, V-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்யுமுன்பு (பகுதி 79, 1. ஆ. பார்) இரும்பு, அம்மோனியம் அயனிகள் இருப்பது உறுதிப்படுத்தப்படவில்லையென்றால் (அ), (இ) சோதனைகளைச் செய்யலாம்.

2. PO_4^{---}-ஐப் பிரித்தல்: நிலையான கலங்கல் தோன்றும் வரை அல்லது கலங்கல் தோன்றவில்லையென்றால்* லிட்மஸ் தாள் காரத் தன்மை காட்டும் வரை கரைசல் முழுவதற்கும் NH_4OH-ஐ சொட்டு சொட்டாகச் சேர் (பாஸ்பேட்டுகள் ஹைட்ராக்சைடுகள் தோன்றுவதால் கலங்கல் உண்டாகிறது). பிறகு வீழ்படிவு கரையும் வரை அல்லது கரைசல் லிட்மசுடன் அமிலத் தன்மை காட்டும் வரை (மிகையான HCl-ஐ தவிர்க்க) 2N HCl-ஐ சொட்டு சொட்டாகச் சேர்.

இலேசான அமிலத்தன்மை உள்ள கரைசலுக்கு** 30% CH_3COONH_4 கரைசலைச் சேர்த்து pH-ஐச் சரி பார்.

HCl அல்லது CH_3COONH_4-ஐ சேர்த்து pH-ஐ 5-ஆக்கலாம். கரைசலிலுள்ள PO_4^{---} முழுவதையும் வீழ்படிவடையச் செய்ய தேவைப்படும் அளவிற்கு அதிகமாக Fe^{+++} அயனிகள் இருந்தால் கரைசல் செம்பழுப்பு நிறமாக மாறுகிறது. இது சிவப்பாக மாறா விட்டால் இந்நிறம் தோன்றும் வரை $FeCl_3$ கரைசலை சொட்டு சொட்டாக சேர்க்க வீழ்படிவுடன் உள்ள கரைசலை நீரால் விளாவி மிகையான Fe^{+++}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய்ய 2–3 நிமிடங்களுக்கு கொதிக்க வை. சூடாயுள்ளபோது*** துரிதமாக வடிகட்டி வீழ்படிவை கழுவு.

---

* கரைசல் காரத் தன்மை அடையும்வரை அம்மோனியாவை சேர்க்கும்போது வீழ்படிவு (கலங்கல்) தோன்றவில்லையென்றால் தொகுதி II எதிர் அயனிகளும் Mg^{++}-ம் இல்லையென்று பொருள். Zn^{++}, Co^{++}, Ni^{++} ஆகியவற்றின் பாஸ்பேட்டுகள் NH_4OH-இல் கரைகின்றன, எனவே வீழ்படிவடைவதில்லை. இவற்றைத் தவிர மற்ற தொகுதி III எதிர் அயனிகளும் இருக்க முடியாது.

** தனிHCl-ஐக் கொண்ட கரைசலுக்கு மிகையான CH_3COONH_4-ஐ சேர்க்கும்போது சமான அளவு CH_3COOH தோன்றுகிறது. PO_4^{---} அயனிகளைப் பிரிக்க தேவைப்படும் அசிட்டேட் தாங்கல் கலவை கரைசலில் உண்டாகிறது. மிகையான HCl-ஐ தவிர்க்க வேண்டும். ஏனென்றால் PO_4^{---} முழுமையாக வீழ்படிவடையாதிருப்பதற்கு இது காரணமாயுள்ளது.

*** ∴பெரிக் அசிட்டேட் நீராற்பகுப்பின் சமநிலை இடது பக்கம் நகர்வதால் கரைசல் குளிர்ச்சி அடைவதை தடுக்க வேண்டும்.

$$Fe^{+++} + 3CH_3COO^- + 2H_2O \rightleftharpoons \downarrow CH_3COO(OH)_2Fe + 2CH_3COOH$$

அதாவது குளிர்ச்சி அடையும்போது Fe^{+++} அயனிகள் தோன்றும் பக்கம் சமநிலை நகர்த்தப்படுகிறது. இந்த அயனிகளின் முன்னிலையில் PO_4^{---} வீழ்படிவடைவது அரைகுறையாயிருக்கும்.

பாஸ்பேட்டுகள், கார அசிட்டேட்டுகள் (அலுமினியம், குரோமியம், இரும்பு ஆகியவற்றினுடையவை) உள்ள வீழ்படிவை 3-இல் விவரிக்கப்பட்டுள்ளது போலும் வடிநீரை 4-இன் படியும் ஆராயவேண்டும்.

3. Al+++, Cr+++ அயனிகளைக் கண்டறிதல்: வடிதாள் மீதுள்ள வீழ்படிவை சூடான 2N H_2SO_4-ஆல் கரைக்கவும். கரைசல் காரத் தன்மை அடையும் வரை அடர் 25% NaOH-ஐ சேர். பின்னர் மிகையான காரத்தையும் (மொத்த கன அளவில் $\frac{1}{4}$ பங்கு கரைசல்) ஒருசில மி.லி. 3% H_2O_2-ஐயும் சேர்த்து கரைசலை ஒரு சில நிமிடங்கள் கொதிக்க வை. அப்போது Cr+++ ஏற்றமடைந்து CrO_4^{--} அயனிகள் உண்டாகின்றன. இவை AlO_2^- அயனிகளுடனும் மிகையான NaOH-டனும் சரைசலினுள் செல்கின்றன. அப்போது இரும்பு $FePO_4$, $Fe(OH)_3$-ஆக வீழ்படிவடைகிறது.

Fe+++ அயனிக்கு சோதனை முன்பே செய்யப்பட்டுள்ளதால் வீழ்படிவை வடிகட்டி நீக்கு.

வடிநீரை தனித் தனியாக எடுத்துக்கொண்டு தொகுதி III எதிர் அயனிகளின் பகுப்பாய்வில் (பகுதி 60 8-10) விவரிக்கப்பட்டுள்ளதுபோல் CrO_4^{--}, Al+++ அயனிகளுக்கு சோதனை செய்க.

4. தொகுதிகள் III, II, I எதிர் அயனிகளை கண்டறிதல்: 2-இல் கிடைத்த வடிநீர் தொகுதி III எதிர் அயனிகளையும் தொகுதி II, I எதிர் அயனிகளுடன் பெற்றுள்ளது.

PO_4^{---} நீக்கப்பட்டிருப்பதால் வடிநீர் வழக்கமான முறையில் பகுப்பாய்வு செய்யப்படுகிறது (பகுதி 60).

பாஸ்பேட்டை மற்ற முறைகளால் பிரித்தல் (1) $SnCl_4$-டன் வினைப்படுத்தி PO_4^{---}-ஐ நீக்குவது குறிப்பிட்ட pH-இல் $SnCl_4$ நீராற்பகுப்பு அடைவதால் தோன்றும் ஸ்டேன்னிக் அமிலம் பாஸ்பேட்டுடன் பரப்புக் கவர்ச்சி சேர்மம் கொடுப்பதை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது. வினைப்பொருளை தயாரிக்க 1 கி $SnCl_4$ $3H_2O$-ஐ 1 மி. லி. நீருடன் அறை வெப்ப நிலையில் குலுக்கவும்.

இம்முறையால் PO_4^{---} அயனிகளை நீக்குவதற்கான செய்முறை பின்வருமாறு உள்ளது. கரைசலை கொதிக்க வைத்து

H_2S-ஐ நீக்கு, 8–10 சொட்டுகள் $(NH_4)_2 HPO_4$ கரைசலைச் சேர்த்து PO_4^{---} அயனிச் செறிவை* உயர்த்து. பிறகு அம்மோனியாவை சொட்டு சொட்டாக உண்டாகும் வீழ்படிவு மெதுவாக கரையும் வரை சேர். 2 சொட்டுகள் 2N HCl-ஐ சேர்த்து 10 மி.லி. நீருடன் விளாவு. அமிலத் தன்மையை இவ்விதம் சரி செய்த பின் கரைசலை கொதிக்க வைத்து ஒவ்வொரு சொட்டாக 10–12 சொட்டுகள் வினைப்பொருள் கரைசலைச் சேர்த்து நன்கு கலக்கவும். $SnCl_4$ நீராற்பகுப்படைந்து ஸ்டேன்னிக் அமிலம் வீழ்படிவடைகிறது. இவ்வீழ்படிவு கரைசலிலுள்ள பாஸ்பேட் அயனிகளை பரபுக் கவர்ச்சி செய்கிறது.

வீழ்படிவை வடிகட்டு, வடிநீரின் ஒரு பகுதியை அம்மோனியம் மாலிப்டேட்டுடன் வினைப்படுத்தி PO_4^{---} முழுமையாக வீழ்படிவடைந்ததா என்று சோதித்துப் பார். கரைசலில் PO_4^{---} இன்னும் இருந்தால் மேலும் வினைப்பொருளை சேர்த்து வீழ்படிவடைதலை மீண்டும் செய்க. வீழ்படிவடைதல் முழுமையடைந்தால் வடிகட்டி வீழ்படிவை நீக்கு. வடிநீர் மூலம் H_2S-ஐ செலுத்தி Sn^{++++} அயனிகளை SnS_2-ஆக நீக்கு; முதலில் வழக்கமான முறையில் (பகுதி 79) அமிலத்தன்மையை சரி செய்க. வீழ்படிவடைதல் முழுமை அடைந்தால் வீழ்படிவடைந்த SnS_2-ஐ வடிகட்டி நீக்கு. வடிநீரை கொதிக்க வைத்து H_2S-ஐ வெளியேற்று. ஆவியாக்கி கரைசலை செறிவுபடுத்து. அட்டவணை 18 அல்லது அட்டவணை 19-இன் படி தொகுதிகள் III, II, I-இன்படி பகுப்பாய்வு செய்க.

2. PO_4^{---}-ஐ $BiPO_4$-ஆகப் பிரித்தல் : பிஸ்மத் பாஸ்பேட் நீர்த்த (0·5 N) HNO_3-இல் கிட்டத்தட்ட கரைவதில்லை என்பது இங்கு அடிப்படையாக உள்ளன. இருப்பினும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் மிக அதிகமாகக் கரைகிறது. எனவே கரைசலில் Cl^- அயனிகள் இருக்கக்கூடாது. கரைசலை நைட்ரிக் அமிலத்துடன் கிட்டதட்ட உலரும் வரை ஆவியாக்கி Cl^--ஐ நீக்கலாம்.

இம்முறையால் PO_4^{---}-ஐ பிரிப்பது பின்வருமாறு செய்யப்படுகிறது. கரைசலை ஒரு மூசையில் எடுத்துக்கொண்டு கன அளவு மிகவும் குறையும் வரை ஆவியாக்கு. 0.5—1 மி.லி. 6N HNO_3-ஐ சேர்த்து உலரும் வரை கரைசலை ஆவியாக்கு (மிகுதியாக சூடு செய்யக்கூடாது). இன்னும் சில சொட்டுகள் HNO_3-ஐ சேர்த்து ஆவியாக்குவதை திரும்பச் செய். பிறகு பல மி.லி. நீரை சேர்த்து

* PO_4^{---} செறிவு குறைவாயுள்ளபோது வீழ்படிவை வடிகட்டுவது எளிதல்ல.

முகவையிலுள்ளதை முகவைக்கு மாற்று. சுமார் 10 மி.லி.-ஆக விளாவு. லிட்மஸ் தாளை பயன்படுத்தி அமோனியாவால் கரைசலை நடுநிலைப்படுத்து. கடைசிச் சொட்டு அமிலத் தன்மையை உண்டாக்கும் வரை HNO_3-ஐ சொட்டு சொட்டாகச் சேர்த்து கலக்கு. கரைசலின் அமிலச் செறிவு சுமாராக 0.5 N* ஆகும்வரை கணக்கிடப்பட்ட அளவு அமிலத்தை சேர். கரைசலை 15 மி.லி. ஆகும் வரை விளாவி சூடு செய்து ஐந்து ஐந்து சொட்டுகளாக 0.1 M $Bi(NO_3)_3$ கரைசலை வீழ்படிவடைதல் முழுமை அடையும் வரை சேர்த்து PO_4^{---}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய். சிறிது மிகையாக பிஸ்மத் நைட்ரேட்டை சேர்த்து முகவையிலுள்ளதை பல நிமிடங்கள் சூடு செய் (வீழ்படிவை தோய வைக்க). வடிகட்டி வீழ்படிவடைதல் முழுமை அடைந்ததா என்று மீண்டும் சோதித்துப் பார். வீழ்படிவடைதல் முழுமை அடைந்திருந்தால் வடிநீரை மற்றொரு முகவைக்கு மாற்றி மிகையான Bi^{+++} அயனிகளை H_2S_2-ஆல் வீழ்படிவடையச் செய். வீழ்படிவடைதல் முடிவடைந்த பின்னர் வீழ்படிவடைந்த Bi_2S_3-ஐ வடிகட்டி நீக்கு. வடிநீரை கொதிக்கவைத்து H_2S-ஐ வெளியேற்று. இதை ஆவியாக்கி கன அளவை 5 மி. லி. ஆக குறை. பின்னர் அட்டவணை 18 அல்லது அட்டவணை 19-இன் படி வடிநீரைக் கொண்டு தொகுதிகள் III, II, I-க்கு சோதனை செய்.

3. $Zr(NO_3)_4$ கரைசலுடன் வீழ்படிவடைதல் செய்து PO_4^{---}-ஐ பிரித்தல்: ஜிர்க்கோனியம் பாஸ்பேட் 0.3N HCl-இல் கிட்டதட்ட கரையாது என்பதை இது அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது. அப்போது மிகையான Zr^{++++}-ஐ அம்மோனியாவால் நீக்கலாம்.

PO_4^{---} அயனி பின்வருமாறு வீழ்படிவடைகிறது. தொகுதிகள் IV, V-ஐ வடிநீரிலிருந்து பிரித்த பின் வடிநீரை கொதிக்க வைத்து H_2S-ஐ நீக்கு. பிறகு 2–3 மி.லி. $Zr(NO_3)_2$ கரைசலை** சொட்டு சொட்டாகச் சேர்த்து கண்ணாடித் தண்டால் நன்கு கலக்கு. லிட்மஸ் தாள் காரத் தன்மை காட்டும் வரை அம்மோனியாவை தொடர்ந்து சேர்.

---

* வீழ்படிவடைதலுக்கான கரைசலின் மொத்த கனஅளவு 15 மி லி. உள்ளபோது சேர்க்கவேண்டிய அமிலத்தின் கன அளவை HNO_3-இன் நார்மாலிட்டியிலிருந்து கணக்கிடலாம்,

** 1 மி.லி. கரைசல் 50 மி.கி. ஜிர்க்கோனியம் நைட்ரேட்டைக் கொண்டிருக்க வேண்டும்.

அட்டவணை 33

பாஸ்பேட் முன்னிலையில் தொகுதிகள் III, II எதிர் அயனிகளின் கலவைகளுடைய பகுப்பாய்வு

1. கொதிக்க வைத்து H_2S-ஐ நீக்கு. H_2O_2-ஆல் Fe^{++}-ஐ Fe^{+++}-ஆக ஏற்றம் செய். முன்னோடிச் சோதனைகள்: PO_4^{---}, Fe^{+++}, NH_4^{+}-க்கு சோதனை செய் (கரைசலை தனித்தனியாக எடுத்துக்கொள்).

2. கரைசலை NH_4OH-ஆல் நடுநிலைப்படுத்தி இலேசான அமிலத் தன்மை உள்ள கரைசலுக்கு ($pH \approx 5$-க்கு) CH_3COONH_4-ஐ சேர்த்து $FeCl_3$-டன் வினைப்படுத்தி PO_4^{---}-ஐ நீக்கு. மிகையான Fe^{+++}-ஐ $CH_3COO(OH)_2Fe$-ஆக வீழ்படிவடையச் செய்ய கொதிக்க வை.

<table>
<tr><td colspan="2">வீழ்படிவு: $FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$, இரும்பு, அலுமினியம், குரோமியம் ஆகியவற்றின்கார அசிட்டேட்டுகள்.

3. வீழ்படிவை H_2SO_4-இல் கரை. மிகையான $NaOH$, H_2O_2-ஆல் Fe^{+++}, Al^{+++}, Cr^{+++}-ஐ பிரி.</td><td rowspan="2">வடிநீர்: எஞ்சியுள்ள தொகுதி III எதிர் அயனிகள் தொகுதிகள் II, I-டன் உள்ளன.

4. தொகுதிகள் III, II, I எதிர் அயனிகளுக்கு கரைசலைக் கொண்டு சோதனை செய் (அட்டவணை 18 பார்).</td></tr>
<tr><td>வீழ்படிவு: $FePO_4$, $Fe(OH)_3$ ஆராயப்படவில்லை.</td><td>வடிநீர்: AlO_2^{-}, CrO_4^{--} (NaOH). CrO_4^{--}, Al^{+++}-க்கு சோதனை செய்.</td></tr>
</table>

சோதனைக் குழாயிலுள்ளதை 5 நிமிடங்களுக்கு நீர்த்தொட்டி மீது வைத்து சூடு செய்து 2N HCl-ஆல் அமிலப்படுத்து.

கரைசல் லிட்மஸ் தாளுக்கு அமிலத் தன்மை காட்டும் வரை அமிலத்தை சொட்டு சொட்டாகச் சேர். பின்னர் 10 மி.லி. கரைசலுக்கு 1 மி. லி. HCl என்ற வீதத்தில் மிகையான அமிலத்தை சேர். மீண்டும் நீர்த் தொட்டி மீது சோதனைக் குழாயை வைத்து சூடு செய்து தொகுதி III ஹைட்ராக்சைடுகளை கரை. கசடு $Zr(HPO_4)_2$, மெட்டாஜிர்க்கோனிக் அமிலம் ஆகியவற்றை கொண்டுள்ளது. ஜிர்க்கோனியம் ஹைட்ராக்சைடை

(அம்மோனியாவால் வீழ்படிவடைந்தது) சூடு செய்தபோது இது தோன்றியது. இது கிட்டதட்ட நீர்த்த HCl-இல் கரையாது.

வடிகட்டி வீழ்படிவை நீக்கு. வடிநீரின் ஒரு பகுதியை HNO_3-டன் உலரும் நிலைவரை ஆவியாக்கு. உலர்ந்த கசடை 1–2 மி.லி. HNO_3-இல் கரை. அம்மோனியம் மாலிப்டேட்டுடன் சூடு செய்து கரைசலில் PO_4^{---} உள்ளதா என்று சோதித்துப் பார். வீழ்படிவடைதல் முழுமை அடைந்தால் கரைசலுக்கு இன்னும் சிறிது $Zr(NO_3)_4$-ஐ சேர்த்து மேற்கண்ட செயல் முறைகளை மீண்டும் செய்க.

வீழ்படிவடைதல் முழுமை அடைந்தபோது வீழ்படிவை பிரித்து கரைசலைக் கொண்டு தொகுதி III, II, I-க்கு சோதனை செய்க.

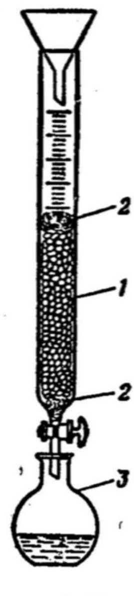
Zr^{++++}-ஐ H_2ZrO_3-ஆக வீழ்படிவடையச் செய்வது முழுமை அடைவதில்லை. சிறிதளவு ஸிர்க்கோனியம் கரைசலுள் செல்கிறது. அடுத்து அம்மோனியா சேர்ந்த கரைசலில் $(NH_4)_2S$-டன் வினைப்படுத்தி தொகுதி III-ஐ பிரிக்கும்போது ஸிர்க்கோனியம் முழுமையாக வீழ்படிவடைகிறது. தொகுதி III-ஐ அதன் உபதொகுதிகளாக பிரிக்கும்போது ஃபெரிக், அலுமினியம், குரோமிக் ஹைட்ராக்சைடுகளுடன் ஸிர்க்கோனியம் வீழ்படிவில் காணப்படுகிறது. அடுத்து இந்த வீழ்படிவை மிகையான NaOH, H_2O_2-டன் வினைப்படுத்தும் போது மிகச் சிறிய அளவு ஸிர்க்கோனியம் CrO_4^{--}, AlO_2^{-} அயனிகளுடன் கரைந்துவிடும். ஸிர்க்கோனியம் இருப்பதை Al^{+++}-ஐ கண்டறியும்போது நினைவில் கொள்ளவேண்டும். ஏனென்றால் கரைசலை அமிலப்படுத்திய பின் அம்மோனியாவை சேர்த்தால் அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடு வீழ்படிவை ஒத்த ஸிர்க்கோனியம் ஹைட்ராக்சைடு $Al(OH)_3$-டன் வீழ்படிவடைகிறது.

தவறு நிகழ்வதை தடுக்க கரைசலுக்கு அம்மோனியாவை சேர்க்குமுன்பு கரைசலின் அமிலத் தன்மைPO_4^{---}-ஐ வீழ்படிவடைதலில் இருக்கும் அளவே இருக்கவேண்டும் (அதாவது மிகையான 2N அமிலம் 10 மி.லி. கரைசலுக்கு 1 மி.லி. என்ற விகிதத்தில் இருக்கவேண்டும்). பிறகு 5–6 சொட்டுகள் Na_2HPO_4 கரைசலை சேர்த்து 3–5 நிமிடங்கள் சூடு செய் $Zr(HPO_4)_2$ வீழ்படிவு தோன்றினால் வடிகட்டி நீக்கு. வடிநீருக்கு அம்மோனியாவை Al^{+++}-ஐ

வீழ்படிவடையச் செய்யும் அளவிற்கு சேர்த்து காரத்தன்மை உடையதாக்கு.

மேலே விவரிக்கப்பட்ட முறைகள் தவிர PO_4^{---}-ஐ லெட் அல்லது டைட்டேனியம் பாஸ்பேட்டாக வீழ்படிவடையச் செய்வது இயலும்.

4. பரப்புக் கவர்ச்சிப் பகுப்பு முறை (chromatographic method) PO_4^{---}, மற்ற குறுக்கிடும் நேர் அயனிகளை பரப்புக் கவர்ச்சி பகுப்பு முறையால் பிரிப்பது கரைசலை ஹைட்ரஜன் உருவ எதிர் அயனி பரிமாற்றி அடங்கிய பத்தி மூலம் செலுத்தினால் கரைசலிலுள்ள எல்லா எதிர் அயனிகளும் பரப்புக் கவர்ச்சி அடைவதை அடிப்படையாகக் கொண்டது. எல்லா நேர் அயனிகளும் (PO_4^{---} அயனிகள் உட்பட) இணையான தனி அமிலங்களாக கரைசலில் உள்ளன. பத்தியை நீரால் கழுவி HCl கரைசலுடன் வினைப்படுத்தி பரப்புக் கவர்ச்சி அடைந்த எதிர் அயனிகளை வெளியேற்று. முழுமையாக வெளிவிட்டபின் கிடைக்கும் குளோரைடுகள், கழுவிய திரவம் அடங்கிய கரைசலைக் கொண்டு எதிர் அயனிகள் பகுப்பாய்வு செய்யலாம். I. G. லேக்கோம்கின் (I. G. Lakomkin) பரிந்துறைத்த இம்முறையின் விவரம் கீழே தரப்பட்டுள்ளது.



படம் 51.
PO_4^{---} அயனிகளை நிறப்பிரிகை முறையால் பிரிப்பதற்கான கருவி.
1. எதிர் அயனி பரிமாற்ற பிசின்
2. கண்ணாடிப் பஞ்சு அடைப்பான்
3. கரைசலை சேகரிப்பதற்கான குடுவை.

(அ) நிர்ணயித்தலுக்கு எதிர் அயனி பரிமாற்றியை தயாரித்தல் : கண்ணாடி மூடி உள்ள சாதாரண 25 மி.லி. பியூரெட் இங்கு பயனாகிறது (படம் 51). பியூரெட்டின்மேல் வழி மூலம் சிறிது கண்ணாடிப் பஞ்சை செலுத்தி அடியிலுள்ள குறுகிய பகுதியில் அடை. குறைந்த பட்சம் 24 மணி நேரம் நீரில் முன்பு வைக்கப்பட்டிருந்த எதிர் அயனி பரிமாற்றி 10 கிராமை கண்ணாடிப் பஞ்சுமீது வை. CBC தர எதிர் அயனி பரிமாற்றியைப் பயன்படுத்த வேண்டும். பிசின்மீது கண்ணாடிப் பஞ்சை அடை. சோதனைக்கு முன்பு பிசினை தயாரிக்க வேண்டும். இதைச் செய்ய பியூரெட்டிலுள்ள பிசின்

மூலம் 15–20 மி.லி. 6N HCl கரைசலை செலுத்து. அப்போது பிசினில் ஏதாவது எதிர் அயனிகள் இருந்தால் H^+ அயனிகளால் வெளியேற்றப்படும். பியூரெட்டிலிருந்து அமிலக் கரைசல் விநாடிக்கு ஒன்றிரண்டு சொட்டுகளுக்கு மிகாமல் ஒழுகுமாறு பார்த்துக்கொள்ள வேண்டும். பியூரெட்டில் பிசினுக்கு மேல் அமிலக் கரைசல் 1 மி.லி.-க்கு மிகாமல் உள்ளபோது பிசினை நீரால் கழுவு. மெத்தில் ஆரஞ்சில் நனைத்த தாளுடன் ஒரு சொட்டு கழுவிய திரவம் சிவப்பு நிறத்தை உண்டாக்காதவரை கழுவவேண்டும் (அதாவது கழுவிய திரவத்தின் pH சுமார் 4-ஐ அடையும் வரை).

(ஆ) எதிர் அயனிகள் பரப்புக் கவர்ச்சி அடைதல், PO_4^{---}-லிருந்து மற்ற நேர் அயனிகளை பிரித்தல்: சோதிக்க வேண்டிய கரைசலின் pH-ஐ கண்டுபிடி. இது 1.5—2-ஐ விட குறைவாக இருக்கக்கூடாது. அமிலத் தன்மை அதிகமாயிருந்தால் கவனமாக இதை உலரும் வரை ஆவியாக்கு (அதிகமாக சூடு செய்யக் கூடாது). கலங்கல் தோன்றும் வரை அம்மோனியாவால் நடுநிலைப்படுத்து. கலங்கலை 1—2 சொட்டுகள் 6N HCl-இல் கரைத்து 10 மி.லி. நீரால் விளாவு. இக் கரைசலை பிசின் மூலம் அதே வீதத்தில் (விநாடிக்கு ஒன்று அல்லது இரண்டு சொட்டுகள்) செலுத்தவும். கரைசலிலுள்ள எதிர் அயனிகளை பிசின் எடுத்துக் கொண்டு சம அளவு H^+ அயனிகளை வெளிவிடுகிறது. பிசினில் செறிவித்த H_3PO_4-ம் மற்ற அமிலங்களும் உள்ள கரைசலை நீக்க மீண்டும் பத்தியை நன்கு கழுவு (கழுவிய கரைசலின் pH $\sim$ 4 ஆகும் வரை).

இ. பரப்புக் கவர்ச்சி அடைந்த எதிர் அயனிகளைப் பிரித்தலும், பிசினை மீண்டும் தோன்றச் செய்தலும்: கழுவுதல் முடிந்த பின் தூய்மையான குடுவையை அல்லது முகவையை பியூரெட்டின் கீழ் வைத்து முன்பு செலுத்திய வேகத்திலேயே 15—20 மி.லி. 6N ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை செலுத்து. வெளிப்பட்ட எதிர் அயனிகளை நீக்க பத்தியை நீரால் கழுவு. அதே கலத்தில் கழுவிய திரவத்தை சேகரிக்கவும். மொத்த கன அளவு 40–50 மி. லி. ஆனபோது திரவத்தை பீங்கான் கிண்ணத்திற்கு மாற்றி நீர்த்தொட்டி மீது வைத்து உலரும் வரை ஆவியாக்கு. உலர்ந்த கசடை 1–2 சொட்டுகள் 6N HCl-ஆல் நனைத்து முந்திய கன அளவிற்கு நீரால் விளாவி வழக்கமான முறையில் எதிர்அயனிகளுக்கு பகுப்பாய்வு செய்க. மற்ற நிர்ணயித்தல்களுக்கு இந்த பிசினை பயன்படுத்தலாம்.

மேலே விவரிக்கப்பட்ட இம்முறையில் செய்முறை ரீதியாக எதிர் அயனிகளை பிரிப்பது எளிதற்றது. ஏனென்றால் மூன்று தடவை பத்தியை கழுவி கரைசலை ஆவியாக்க வேண்டும்.

114. நேர் அயனிகளைக் கண்டறிதல்

முன்பே கூறியது போல் எதிர் அயனிகளின் பகுப்பாய்வு செய்த பின்னர்தான் நேர் அயனிகளுக்கு சோதனை செய்ய வேண்டும். பின்வரும் காரணங்களுக்காக இச்செய்முறை தகுந்த தாக கருதப்படுகிறது.

1. எதிர் அயனிகளைக் கண்டறியும் போதே சில நேர் அயனிகள் உள்ளனவா இல்லையா என்று உறுதி செய்துகொள்ள லாம். சான்றாக, அம்மோனியம் சல்பைடால் தொகுதி III எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்யுமுன்பே பாஸ்பேட்டை கண்டறியலாம் (பகுதி 113). ஆர்செனிக் இல்லையென்றால் கரைசல் AsO_3^{---} அல்லது AsO_4 நேர் அயனிகளை கொண்டிருக்க முடியாது. மேலும் குரோமியம் கரைசலில் இல்லையென்றால் CrO_4^{--}, $Cr_2O_7^{--}$ நேர் அயனிகள் இல்லையென்று ஊகிக்கலாம். ஏனென்றால் எதிர் அயனிகளின் பகுப்பாய்வின் போது இந்த அயனிகள் ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் Cr^{+++} அயனிகளாக ஒடுக்கமடைகின்றன. எனவே இவைகளை எதிர் அயனிகள் தொகுதி III-இல் காணலாம்.

முடிவாக S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, CO_3^{--}, NO_2^- நேர்அயனிகள் இருப்பதை எதிர் அயனிகளின் பகுப்பாய்வில் கரைசலை அமிலப் படுத்தும்போது வெளிப்படும் H_2S, SO_2, CO_2, NO_2-லிருந்து வழக்கமாக உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது.

2. இருக்கின்றன என்று கண்டுபிடிக்கப்பட்ட உலோக உப்பு களின் கரைதிறனிலிருந்து சில நேர் அயனிகள் இல்லையென்று ஊகிக்க முடியும். சான்றாக S^{--}, CO_3^{--}, PO_4^{---} முதலியவற் றுடன் சுமாராக கரையும் உப்புகளைக் கொடுக்கும் எதிர்அயனிகள் கொடுக்கப்பட்ட பொருளில் உள்ளன என்றெண்ணுவோம். பொருள் நீரில் கரைந்தால் இந்த அயனிகள் இல்லையென்று அறியலாம். Ba^{++}, Sr^{++}, Pb^{++}-இருந்து பொருள் நீர்த்த HCl அல்லது HNO_3-இல் கரைந்தால் சல்பேட் இருக்காது. அறியப்பட வேண்டிய கரைசல் (வீழ்படிவு இல்லாமலிருந்தால்) Ag^+-ஐ கொண்டிருந்தால் தொகுதி II நேர் அயனிகள் இல்லையென்று முடிவு செய்யலாம். மேலும் கரைசல் அமிலத் தன்மை அற்றதா

யிருந்தால் SO_4^{--}, F^- தவிர தொகுதி I-இன் மற்ற நேர் அயனிகளை கொண்டிருக்காது. ஏனென்றால் இவைகளின் சில்வர் உப்புகள் (சில்வர் சல்பேட், சில்வர் ஃபுளூரைடு தவிர) நீரில் சுமாராக கரைபவை.

இவ்விதம் சில நேர் அயனிகள் இல்லையென்று ஊகித்த பின் இருக்கின்றவைகளை கண்டறியத் தொடங்கவேண்டும்.

முதலில் கரைசலை தகுந்தவாறு தயாரிக்கவேண்டும். அறியப் படவேண்டிய பொருள் திண்மமாயிருந்தால் அதை கரைக்க வேண்டும். நேர் அயனிகளுக்கான பகுப்பாய்வில் பயன்படும் கரைசல் தொகுதி II—V எதிர் அயனிகளை அல்லது Mg^{++}-ஐ கொண்டிருக்கக்கூடாது. இவைகளில் பல எதிர் அயனிகள் நிறமுள்ளவைகளாக அல்லது ஏற்ற அல்லது ஒடுக்க பண்புகளைக் கொண்டுள்ளன அல்லது பல நேர் அயனிகளுடன் வீழ்படிவை கொடுக்கின்றன இவையெல்லாம் நேர் அயனிகளை கண்டறிவதில் குறுக்கிடுகின்றன.

தொகுதி II—V எதிர் அயனிகளையும் Mg^{++}-உம் நீக்க Na_2CO_3 கரைசலுடன் பொருளை சேர்த்து கொதிக்க வைக்கவும். பொருளிலுள்ள நேர் அயனிகள் கரைசலில் (பொருள் திண்மமா யிருந்தால் கரைந்துவிடும்) இணையான சோடியம் உப்புகளாக உள்ளன. அப்போது தொகுதிகள் II—V, Mg^{++} எதிர் அயனிகள் நடுநிலை அல்லது கார கார்பனேட்டுகளாக அல்லது சில வேளை களில் ஹைட்ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவடைகின்றன (அல்லது கசடில் உள்ளன). சான்றாக,

$$BaSO_3 + Na_2CO_3 = \downarrow BaCO_3 + Na_2SO_3$$

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = \downarrow Cu(OH)_2CO_3 + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow$$

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = \downarrow 2Al(OH)_3 + 6NaCl + 3CO_2\uparrow$$

முடிவாகக் கிடைக்கும் தயாரிக்கப்பட்ட கரைசலைக்கொண்டு நேர்அயனிகளைக் கண்டறியலாம்.

சில பொருள்களை சோடியம் கார்பனேட்டுடன் கொதிக்க வைத்து சிதைப்பது எளிதல்ல என்பதை நினைவில் கொள்ள வேண்டும். சான்றாக சில பாஸ்பேட்டுகள், ஃபுளூரைடுகள், சல்பைடுகள், சில்வர் ஹேலைடுகள் இதில் அடங்கும். எனவே

இணையான நேர் அயனிகள் தயாரிக்கப்பட்ட கரைசலில் காணப் படாவிட்டால் அவைகள் Na_2CO_3-டன் தோன்றும் வீழ்படிவில் சில தறுவாய்களில் மூலப் பொருளின் ஒரு பகுதியில் உள்ளனவா என்று சோதிக்கவேண்டும். K^+,Na^+ அல்லது NH_4^+ எதிர்அயனிகள் மட்டும் இருந்தால் சிறப்பான முறையில் கரைசலை தயாரிக்க வேண்டிய தேவை இல்லை. இத்தறுவாயில் 0.5 கி. பொருளை 15–20 மி.லி. வாலை வடிநீரில் கரைத்து கரைசலை தனித்தனியாக எடுத்துக் கொண்டு பகுதி 108இல் விவரித்துள்ளபடி நேர்அயனி களுக்கு சோதனை செய்க.

தொகுதி II, V அல்லது Mg^{++} எதிர்அயனிகள் இருந்தால் சிறப்பான முறையில் சரைசலை தயாரிக்கவேண்டிய தேவை ஏற்படுகிறது. பொருளின் ஒரு பகுதியை எடுத்து CO_3^{--}-க்கு சோதனை செய்யவேண்டும்.

தயாரிப்பு கரைசல் கீழ்க் காட்டியவாறு தயாரிக்கப்படுகிறது.

(அ) திண்மப் பொருளாயிருந்தால் 0.5 கி. பொருளை நன்கு தூள் செய்து சிறிய முகவையில் (அல்லது கிண்ணத்தில்) எடுத்துக் கொண்டு 2–3 கி தூய்மையான நீரற்ற சோடியம் கார்பனேட் டையும் (Na_2CO_3), 15–20 மி. லி. வாலைவடிநீரையும் சேர்த்து சூடு செய்து கண்ணுடித் தண்டால் கலக்கு. சுமார் 5 நிமிடங்கள் இத் திரவத்தை கொதிக்க வை. வீழ்படிவை வடிகட்டி கரையாத சில நேர்அயனிகளை (கீழே காண்க) கண்டறிய பயன்படுத்தலாம்.

(ஆ) பொருள் கரைசலாயிருந்தால் (வீழ்படிவுடனுள்ள கரை சலாயிருந்தால்) 15. மி.லி. கரைசலை Na_2CO_3 சரைசலால் நடுநிலைப்படுத்து, 2–3 கி நீரற்ற சோடியம் கார்பனேட்டை சேர். பின்னர் மேலே (அ) விவரிக்கப்பட்டுள்ளது போல் தொடரவும்.

(இ) Na_2CO_3, K_2CO_3 (பகுதி 112, 3) கலவையுடன் உருக்கும் போது பொருள் கரைந்தால் (எதிர்அயனிகளை கண்டறிவதில்) உருக்கியதை நீரில் கரைக்கும்போது தோன்றும் கரைசலை பயன் படுத்தி நேர்அயனிகளுக்கு சோதனை செய்யவும்.

நேர்அயனிகளுக்கு தயாரிப்பு கரைசலைக் கொண்டு பகுப் பாய்வு செய்யுமுன்பு மிகையான சோடியம் கார்பனேட்டை நீக்க இதை அசிட்டிக் அமிலத்தால் நடுநிலைப்படுத்த வேண்டும். தயாரிப்பு கரைசலின் ஒரு பகுதியை நைட்ரிக் அல்லது சல்பூரிக் அமிலத்தால் நடுநிலைப்படுத்த வேண்டும். இதனுல் CH_3COO^- அயனியையும் கண்டறிய முடிகிறது.

நடுநிலைப்படுத்தலை மிகவும் கவனமாகச் செய்யவேண்டும். ஒவ்வொரு தடவை அமிலத்தை சேர்க்கும் போதும் திரவத்தை நன்கு கலக்கவேண்டும். மிகையான அமிலத்தை சேர்ப்பதை தவிர்க்கவேண்டும்: இல்லையென்றால் சில அயனிகளை (S^{--}, NO_3^- போன்ற) இழக்க வேண்டியிருக்கும். மேலும் Na_2CO_3-டன் கொதிக்கவைக்கும் போது சில எதிர் அயனிகள் முழுமையாக வீழ்படிவடைவதில்லை என்பதை மனதில் கொள்ளவேண்டும். சான்றாக ஈரியல்பு ஆக்சைடுகளை கொடுக்கும் எதிர்அயனிகள் ஓரளவு இணையான நேர் அயனிகளாக (சான்றாக, AlO_2^-), தயாரிப்பு கரைசலினுள் செல்லலாம். காப்பர் அயனி அணைவுச் சேர்மத்தை கொடுக்கிறது. ஓரளவு கரைசலிலும் உள்ளது. கரைசலின் நிறம் நீலமாயுள்ளது. மேற்பட்ட நடுநிலைப்படுத்தல் சரியாகச் செய்யப்பட்டால் எல்லா சேர்மங்களும் சிதைகின்றன. அதற்கிணையான எதிர்அயனிகள் வீழ்படிவடைகின்றன. சான்றாக,

$$NaAlO_2 + CH_3COOH + H_2O = \downarrow Al(OH)_3 + CH_3COONa$$

இதே போல் காப்பர் கார கார்பனேட்டாக* $Cu(OH)_2CO_3$ வீழ்படிவடைகிறது.

மாறாக நடுநிலைப்படுத்தல் சரியாக செய்யப்படாவிட்டால் தோன்றிய வீழ்படிவுகள் ஓரளவு அல்லது முழுவதும் அமிலத்தில் மீண்டும் கரைகின்றன. இதனால் இச்செயல் முறையில் முழு நோக்கமும் வெற்றியடையவில்லை. தயாரிப்பு கரைசலை நடுநிலைப் படுத்தும்போது வீழ்படிவு தோன்றினால் வடிகட்டி அதை நீக்க வேண்டும். வடிநீரைக் கொண்டு நேர் அயனிகளுக்கு வழக்கமான முறையில் பகுப்பாய்வு செய்யலாம்.

முன்பே கூறியது போல் சில நேர் அயனிகள் (PO_4^{---}, F^-, S^{--}, Br^-, I^-) Na_2CO_3-டன் வினைப்படுத்தும் போது கரையாமல் எஞ்சியிருக்கலாம். எனவே தயாரிப்பு கரைசலில் இந்த நேர் அயனிகள் காணப்படாவிட்டால் கசடில் உள்ளனவா என்று சோதனை செய்யவேண்டும். இதை பின்வருமாறு செய்யலாம்.

(அ) கசடின் ஒரு பகுதியை HNO_3-டல் (ஒ. அ. 1·2) சேர்த்து சூடு செய்; கரையாத கசடை வடிகட்டு, கழுவு. குளோரின் நீருடன் வினைப்படுத்தி I^-, Br^--க்கு சோதனை செய்

---

* ஒரு சில சொட்டுகள் கடுங்காரக் கரைசலுடன் கொதிக்கவைத்து காப்பர் அயனியை வீழ்படிவடையச் செய்யலாம்.

(Zn, H_2SO_4-டன் சூடு செய்து வீழ்படிவடைந்த Ag-ஐ நீக்கிய பின்). முன்பு கண்டறியப்படாதிருந்தால் வடிநீரைக் கொண்டு PO_4^{---}-க்கு சோதனை செய்.

(ஆ) கசடின் மற்றொரு பகுதியை எடுத்து நீர்த்த H_2SO_4 உலோக சிங்குடன்* வினைப்படுத்தி S^{--} உள்ளதா என்று சோதித்துப் பார். (பகுதி 100, 2). $(CH_3COO)_2Pb$ அல்லது $NaPbO_2$ கரைசலில் நனைத்த தாள் கறுப்பானால் S^{--} உள்ளதென்று அறியலாம்.

(இ) கசடின் ஒரு பகுதியை உலர்த்தி SiF_4 தோன்றும் வினையால் F^- உள்ளதா என்று சோதித்துப் பார் (பகுதி 94, 4). போரேட்டுகள் இல்லையென்றால் மூலப் பொருளின் (திண்மம்) ஒரு பகுதியை இச்சோதனைக்கு பயன்படுத்தலாம்.

முடிவாக PO_4^{---} இல்லாதபோது ஒரு பகுதி கசடை நீர்த்த HCl-இல் கரைத்து ஜிர்க்கோன்–அலிசரின் வினையால் (பகுதி 94, 5) F^- அயனியை கண்டறியலாம்.

115. உலோகங்கள் உலோகக் கலவைகள் பகுப்பாய்வு

பகுப்பாய்வு செய்யவேண்டிய பொருள் உலோகமாக அல்லது உலோகக் கலவையாக இருந்தால் செய்ய வேண்டியதைப் பற்றி முடிவாக ஆராயலாம். தொழில் துறையில் தூய்மை உலோகம் என்பதன் தூய்மை 95—97% முதல் 99.99% வரை இருக்கலாம். பல்வேறு மாசுகளின் (அவைகள் 10-க்கு மேல் இருக்கலாம்) அளவு குறைவாக இருக்கவேண்டும். சில தறுவாய்களில் 1% இல் 1000-இல் ஒரு பங்கு இருக்கவேண்டும். அத்தகைய குறைவான அளவில் உள்ள மாசுகளை கண்டறிவது சிலவேளைகளில் மிகவும் சிக்கலான பிரசினை ஆகிவிடும்; நிரநிறல் பகுப்பாய்வு போன்ற மிகவும் நுட்பமான முறைகளைக் கொண்டு ஆராயவேண்டியத் தேவை கூட ஏற்படலாம்.

உலோகக் கலவைகள் இரண்டு அல்லது பல கூறுகளைக்கொண்டிருக்கலாம். உருகிய நிலையில் இந்த கூறுகள் ஒன்றிலொன்று கரைகின்றன. அவைகளை குளிர்விக்கும்போது கலவைகளை அல்லது திணமக் கரைசல்களை (solid solutions) அல்லது வேதிச்

---

* முதலில் சிங்கில் சல்பைடு மாசாக இருக்கிறதா என்று சோதித்துப் பார்த்து உறுதி செய்.

சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன. உலோகக் கலவையிலுள்ள கூறுகளின் இயைபு 0.1%-க்கு குறைவாயிருக்காது, பல சதவீதம் இருப்பது வழக்கமே.

தொழிலறிவியலில் பல்வேறுபட்ட உலோகங்களும் உலோகக் கலவைகளும் பயன்படுகின்றன. மிக முக்கியமான உலோகக் கலவைகளை நான்கு வகைகளாகப் பிரிக்கலாம் (அட்டவணை 34).* உலோகக் கலவையின் முதன்மையான கூறின் பண்புகளால் நிர்ணயிக்கப்படும் உலோகக் கலவைகள்மீது கரைப்பான்கள் ஏற்படுத்தும் விளைவுகள் குறிப்பிடத்தக்க முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவை.

(அ) இரும்பு உலோகக் கலவைகள் : இரும்பு மின்னழுத்த வரிசையில் ஹைட்ரஜனுக்கு இடது பக்கம் உள்ளது. இதைப் போலவே இதன் உலோகக் கலவைகள் வழக்கமாக அடர், நீர்த்த HCl-இல் கரைகின்றன. நீர்த்த H_2SO_4 , HNO_3-இல் கரைகின்றன. இரும்பும் அதன் உலோகக் கலவைகளும் அடர் HNO_3-இல் செயலறு நிலை (passivity) அடைகின்றன. உலோகத்தின் மேல் மென்மையான படலமாக ஆக்சைடு படிகிறது; இது அமிலத்துடன் தொடர்புகொள்ளாமல் தடுக்கிறது, உலோகம் கரைவதை மிகவும் குறைக்கிறது. மற்ற சில ஆக்சிஜனேற்றிகளும் உலோகங்களுடன் இதே போல் வினைப்படுகின்றன. இராஜத் திராவகம் அல்லது மற்ற அமிலக் கலவைகளுடன் கொதிக்க வைத்துதான் சில இரும்பு உலோகக் கலவைகளை கரைக்க இயலும் என்பதை நினைவில் கொள்ளவேண்டும். சில தறுவாய்களில் Na_2O_2 அல்லது NaOH போன்ற **இளக்கி வினைப்பொருள்களுடன் உருக்கினால் தான் கரைகின்றன.

நீர்த்த HCl அல்லது H_2SO_4-இல் உலோகம் கரைந்து சில உலோகங்களின் (Cr, W, V, Mo முதலியன) கார்பைடுகளை (கார்பன் சேர்மங்கள்) கரையாத கசடுகளாக கொடுக்கின்றன. இவைகளை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து கரைக்க HNO_3 $(NH_4)_2S_2O_8$ போன்ற ஆக்சிஜனேற்றிகளை பயன்படுத்த வேண்டும். இத்தகைய தறுவாய்களில் உலோகம் கரைந்த பிறகுதான் (ஹைட்ரஜன்

* அட்டவணை 34-இல் தரப்பட்டுள்ள உலோகக் கலவை வகைகள் எல்லா உலோகக் கலவைகளையும் உள்ளடக்கவில்லை. மிகவும் வழக்கிலுள்ள மிக முக்கியமான உலோகக் கலவைகள்தான் இதில் உள்ளடங்கியுள்ளன.

** உருக்குதலை இரும்பு அல்லது நிக்கல் மூசையில் நிகழ்த்தலாம்; மூசைப் பொருளும் ஓரளவு கரைகிறது. உருகியதை H_2SO_4-இல் கரைத்து வழக்கமான முறைகளால் (கீழே பார்) பகுப்பாய்வு செய்யலாம்.

வெளிப்படுவது நின்ற பின்னர்) ஆக்சிஜனேற்றியை சேர்க்க வேண்டும்; இல்லையென்றால் ஆக்சிஜனேற்றியால் இரும்பு செயலறு நிலையை அடையும். இதனால் உலோகம் மெதுவாக கரையும். அல்லது கரையாமற் போகலாம்.

(ஆ) காப்பர் உலோகக் கலவைகள்: காப்பரைப் போல் (மின்னழுத்த வரிசையில் ஹைட்ரஜனுக்கு வலது பக்கம் உள்ளது) நீர்த்த HCl, H_2SO_4-இல் கரைவதில்லை. மாறாக அடர் நீர்த்த HNO_3-இல் எளிதில் கரைகின்றன (நீர்த்த அமிலத்துடன் சூடு செய்யும்போது). நீர்த்த HNO_3 காப்பருடன் வினைப்படுவதை பின்வரும் சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$3Cu+8HNO_3=3Cu(NO_3)_2+4H_2O+2NO\uparrow$$

அடர் HNO_3-டன் NO-க்கு பதில் NO_2 வெளிப்படுகிறது:

$$Cu+4HNO_3=Cu(NO_3)_2+2H_2O+2NO_2\uparrow$$

டின், ஆண்டிமனி உலோகங்களை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்தால் (போதுமான செறிவு உள்ளது) β-ஸ்டேன்னிக் அமிலத்தையும், H_2SnO_3* மெட்டா ஆண்டிமனிக் அமிலத்தையும், $HSbO_3$ வெண்ணிற வீழ்படிவுகளாக கொடுக்கின்றன:

$$3Sn+4HNO_3+H_2O=\downarrow 3H_2SnO_3+4NO\uparrow$$

அல்லது

$$Sn+4HNO_3=\downarrow H_2SnO_3+H_2O+4NO_2\uparrow$$

இந்த வீழ்படிவுகள் அடர் HCl-இல் கணிசமான அளவு கரைகின்றன; இவைகளிலுள்ள டின், ஆண்டிமனியை கண்டறிய இக் கருத்து பயன்படுகிறது.

(இ) அலுமினியம் மக்னீசியம் ஆகியவற்றின் உலோகக் கலவைகள்: அமிலங்களில் எளிதில் கரைகின்றன. மேலும் அலுமினியம் போலவே அதன் உலோகக் கலவைகளும் அவற்றிற்கான மிகவும் ஏற்ற கரைப்பான்களான கடுங்காரங்களில் எளிதில் கரைகின்றன. அலுமினியத்திற்கும் கடுங்காரத்திற்கும் இடையே நிகழும் வினைக்கான சமன்பாட்டை பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$2Al+2NaOH+2H_2O=NaAlO_2+3H_2$$

* மிகச் சரியாக, $(H_2SnO_3)_5$

அட்டவணை 34

மிக முக்கிய வகைகளான உலோகக் கலவைகளின் இயைபும் பண்புகளும்

உலோகக் கலவை வகை	பெயர்	அடிப் படை	இயைபு	நிறம்	ஒப்பு அடர்த்தி	கரைப்பான்
இரும்பு உலோகக் கலவைகள் (ஃபெரஸ் உலோகக் கலவைகள்)	வார்ப்பு இரும்பு, எ.கு, ஃபெரோ உலோகக் கலவைகள், சில மிகுந்த கடினமான உலோகக் கலவைகள்	இரும்பு	Fe, Mn, Ni, Cr, V, Co, Mo, Cu, W, Ti(C, P, Si, S)	ஆழ்ந்த சாம்பல் (எ.கு போன்ற), சில ஏறத்தாழ கறுப்பு நிறமுள்ளவை	சுமார் 8	H_2SO_4, HCl, HCl+HNO_3 முதலியன
காப்பர் உலோகக் கலவைகள் (ஃபெரஸ் அற்ற உலோகக் கலவைகள்)	வெண்கலங்கள் (bronzes), பித்தளைகள் (brasses) குப்ரோ நிக்கல், நிக்கல் சில்வர்	காப்பர்	Cu, Sn, Cd, Sb, Zn, Pb, Al, Mn, Fe Ni, (P)	தங்க நிறம், மஞ்சள் அல்லது வெள்ளி போன்ற வெண்மை	7—9	HNO_3
அலுமினியம் மக்னீசியம் உலோகக் கலவைகள் (இலேசான உலோகக் கலவைகள்)	டுராலுமின், மக்னலியம் முதலியன	அலுமினியம், மக்னீசியம்	Al, Mg, Ca, Cu, Mn, Ni, Fe, Zn, Sn, Cd, Si	வெள்ளி போன்ற வெண்மையான	1.8—2.7	NaOH, HCl, H_2SO_4
லெட்-உலோகக் கலவைகள் (கனமான உலோகக் கலவைகள்)	பேபிட்ஸ், சோல்டர், டைப் உலோகம் முதலியன.	லெட், டின்	Pb, Sn, Cu, Fe, Cd, Zn, Sb, (Ca, Na)	சாம்பல் நிறம் நீலச் சாம்பல் நிறம், வெள்ளி போன்ற வெண்மையான.	8.5—11.5	HNO_3

அலுமினியம் மட்டுமல்லாது சிங்க், டின் (சிலிக்கன்) ஆகியவையும் காரத்தில் கரைகின்றன. காரத்துடன் வினைப்படுத்திய பின் உலோகக் கலவையின் மற்ற கூறுகள் கசடில் தனி உலோகங்களாக (அல்லது ஓரளவு ஹைட்ராக்சைடுகளாக) எஞ்சியுள்ளன. காப்பர் இருக்கக் கூடுமாதலால் இக் கசடை HNO_3-இல் கரைக்க வேண்டும்.

(ஈ) லெட், டின் உலோகக் கலவைகள்: மின்னழுத்த வரிசையில் ஹைட்ரஜனுக்கு இடது பக்கம் லெட் இருப்பதால் நீர்த்த HCl, H_2SO_4-இல் இது எளிதில் கரைவதில்லை. ஏனென்றால் வினையால் உண்டான சுமாராக கரையும் உப்புகள் ($PbCl_2$, $PbSO_4$) உலோக புறப் பரப்பில் படிந்து மேலும் அமிலத்துடன் வினைப்படுவதை தடுத்துவிடுகின்றன. எனவே லெட், டின் உலோகக் கலவைகளை கரைக்க HNO_3-ஐ பயன்படுத்தவேண்டும் (சூடு செய்க). உலோகக் கலவையிலுள்ள Sn, Pb வீழ்படிவுகளாக (H_2SnO_3, $HSbO_3$) கிடைக்கின்றன.

எடுத்துக்கொண்ட ஒரு வகை உலோகக் கலவையில் குறிப்பிட்ட சில உலோகங்கள்தான் இருக்குமாதலால் பகுப்பாய்வை எளிதாக்க முதலில் அது எந்த வகையைச் சேர்ந்தது என்று கண்டு பிடிக்கவேண்டும். பிறகு பகுப்பாய்வை தகுந்தவாறு நிகழ்த்த வேண்டும். அட்டவணை 34-இல் காட்டியுள்ளபடி உலோகக் கலவைகளின் பௌதிகப் பண்புகளை அறிவதோடல்லாமல் (நிறம், ஒப்பு அடர்த்தி) சில முன்னோடிச் சோதனைகளை செய்வது பயனுள்ளது (அட்டவணை 35). இந்தச் சோதனைகளை செய்யும் போது நிறத்தின் செறிவையும் வீழ்படிவின் அளவையும் குறிப்பது முக்கியம்.

சான்றாக, ஃபெரஸ் வகையைத் தவிர மற்ற பல உலோகக் கலகைள் கூட இரும்பை கொண்டுள்ளன என்பதை அட்டவணை 34-லிருந்து அறியலாம். இருப்பினும் இரும்பை அடிப்படையாகக் கொண்ட உலோகக் கலவைகள் NH_4CNS-டன் வினைப்படுத்தினால் ஆழ்ந்த இரத்தச் சிவப்பு நிறம் தோன்றும் போது மற்ற உலோகக் கலவைகள் மங்கிய நிறத்தை அல்லது இலேசான சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கின்றன. இதே போல் காப்பர்

அட்டவணை 35

உலோகக் கலவை வகைகளை நிர்ணயிக்க முன்னோடிச் சோதனைகள்

1. உலோகத் துண்டு ஒன்றை அடர் (25%) NaOH-டன் குளிர்ந்த நிலையில் வினைப்படுத்து. ஹைட்ரஜன் மிக அதிகமாக (பொங்குதல்) வெளிப்பட்டால் (1–5 நிமிடங்களுக்குப் பிறகு) அலுமினியம்* உலோகக் கலவை என்றறியலாம்.

2. உலோகக் கலவையின் மற்றொரு துண்டை ஒரு சில சொட்டுகள் அடர் HCl-டன் சேர்த்து சூடு செய். சூடு செய்யும் போதே ஒரு சொட்டு HNO_3-ஐ (ஒ. அ. 1.2) சேர்த்து Fe^{++}-ஐ Fe^{+++}-ஆக ஏற்றம் செய். ஒரு நிமிடத்திற்குப் பின் NH_4CNS-ஐ கரைசலுடன் சேர். ஆழ்ந்த இரத்தச் சிவப்பு நிறம் இரும்பு உலோகக் கலவை உள்ளதை காட்டுகிறது.

3. உலோகக் கலவையின் 1–2 துண்டுகளை ஓரிரு சொட்டுகள் HNO_3 (ஒ. அ. 1.2)-டன் சூடு செய்து சம கன அளவு நீரை சேர். வீழ்படிவு (H_2SnO_3 அல்லது $HSbO_3$) உண்டானால் வடிகட்டு. வடிநீரை தனித் தனியாக எடுத்துக்கொண்டு சோதனைகள் 4, 5-ஐ செய்க.

4. நீல நிறக் கரைசல் தோன்றினால் உலோகக் கலவையில் காப்பர் உள்ளது என்று அறியலாம். கரைசலின் ஒரு பகுதிக்கு மிகையான அடர் NH_4OH-ஐ சேர்த்து உறுதிப்படுத்து.

$[Cu(NH_3)_4]^{++}$ அயனி தோன்றுவதால் ஆழ்ந்த நீல நிறம் உண்டாகிறது.

5. மற்றொரு பகுதியை நீருடன் விளாவி கரைசலைப் போல் 2–3 மடங்கு நீருடனும் சிறிது 2N H_2SO_4-டனும் சேர்க்கவும். மிக அதிகமாக வெண்மை நிற வீழ்படிவாக $PbSO_4$ தோன்றினால் லெட் உலோகக் கலவை ** என்றறியலாம்.

* உலோகக் கலவையின் புறத் தோற்றம் (நிறம், ஒப்பு அடர்த்தி) இலேசான வகையைச் சார்ந்தது என்று காட்டினால் (அலுமினியம் உலோகக் கலவை), NaOH-இல் கரையாமலிருந்தால் ஒரு துண்டு உலோகக் கலவையை குளிர்ந்த 2N CH_3COOH-டன் வினைப்படுத்து. ஹைட்ரஜன் மிக அதிகமாக வெளிப்பட்டால் உலோகக் கலவை மக்னீசிய வகையைச் சார்ந்திருக்கலாம். அத்தறுவாயில் 0.5 கி. உலோகக் கலவையை நீர்த்த HCl-இல் கரைத்துக் கிடைக்கும் கரைசலை பகுப்பாய்வு செய்து இலேசான கலவையில் இருக்கக்கூடிய எதிர் அயனிகளை கண்டறிக (அட்டவணை 34 பார்).

** உலோகக் கலவையை 3-இன்படி HNO_3-டன் வினைப்படுத்தும்போது H_2SnO_3 மிக அதிகமான வெண்ணிற வீழ்படிவாக உண்டானால் டின் (டின் உலோகக் கலவைகளில்) அதிகமாக உள்ளது என்றறியலாம். அத்தகைய உலோகக் கலவைகளை HNO_3-இல் கலரப்பதைவிட நீர்த்த (1:1) HCl-இல் கரைக்க வேண்டும்.

உலோகக் கலவையிலிருந்து $PbSO_4$ வீழ்படிவை அடையலாம், ஆனால் லெட் உலோகக் கலவைகள் இதை மிக அதிகமாக கொடுக்கின்றன.

அட்டவணை 36

இரும்பு அதன் உலோகக் கலவைகள் பகுப்பாய்வு

1. *கரைத்தல்.* ஹைட்ரஜன் வெளிப்படாத வரையில் 0.5 கி. உலோகக் கலவையை H_2SO_4-இல் கரை. குரோமியம் டங்ஸ்டன், மாலிப்டினம் அல்லது மற்ற உலோகங்களின் கார்பைடுகள் ஆழ்ந்த சாம்பல் அல்லது கறுப்பு நிற வீழ்படிவு தோன்றினால் சிறிது அடர் HNO_3-ஐ சேர்த்து கறுப்பு துகள்கள் முழுவதும்* மறையும் வரை தொடர்ந்து சூடு செய். ஆரஞ்சு நிற அல்லது வெண்ணிற கசடு எஞ்சியிருந்தால் அதை வடிகட்டி நீரால் கழுவி HCl-ஆல் அமிலப்படுத்து.

வீழ்படிவு: H_2WO_4 (H_2SiO_3)	வடிநீர்: Fe^{+++}, Cr^{+++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Cu^{++}, Ti^{++++}, VO_3^-, MoO_4^{--}
2. W-க்கு சோதனை செய்.	**3.** மிகையான HNO_3-ஐ நீக்க H_2SO_4-ஐ சேர்த்து SO_3-ஐ வெண்ணிற புகையாக தோன்றும் வரை** ஆவியாக்கிய பின் அட்டவணை 27-இல் (4–9) விவரித்துள்ளபடி தொகுதி III எதிர் அயனிகளுக்கும் Cu^{++} Ti^{++++}, MoO_4^{--}, VO_3^- அயனிகளுக்கும்*** சோதனை செய்க.

* இரும்பு உலோகக் கலவைகளை கரைக்க சில தறுவாய்களில் இராஜத் திராவகத்துடன் கொதிக்க வைப்பதும் அல்லது உருக்குவதுகூட தேவைப்படலாம். இராஜத் திராவகம் பயன்படுத்தப்பட்டால் அதற்குமேல் செய்யவேண்டிய பகுப்பாய்வு இதைப்போலவே நிகழ்த்தப்படுகிறது.

** ஹைட்ரஜன் சல்பைடுடன் வீழ்படிவடைதல் செய்யுமுன்பு மிகையான HNO_3-ஐ (அல்லது இராஜத் திராவகத்தை) நீக்க வேண்டும்.

*** உலோகக் கலவையில் Ti, V, Mo, W போன்ற தனிமங்கள் இருக்க முடியாதென்றால் அட்டவணை 27-இல் குறிப்பிட்டபடி பகுப்பாய்வை செய்யவும். WO_4^{--}, MoO_4^{--}, VO_3^-, Ti^{++++} அயனிகளை கண்டறியும் செயல் முறைகளை நீக்கிவிடலாம். 3-இன்படி ஹைட்ரஜன் சல்பைடால் வீழ்படிவடைதல் செய்யுமுன்பு $(NH_4)_2S_2O_8$-ஐ சேர்ப்பதும் தேவையற்றது.

காப்பர், அதன் உலோகக் கலவைகளின் பகுப்பாய்வு

1. **கரைத்தல்.** 0.5 கி. உலோகக் கலவைக்கு HNO_3-ஐ சிறிது சிறிதாகச் சேர்த்து இலேசாக சூடு செய். H_2SnO_3, $HSbO_3$ நன்கு தோய்தல் அடைய சிறிதளவு திண்ம NH_4NO_3-ஐ சேர்க்கவும். உலோகக் கலவை முழுவதும் சிதையும் வரை இதை புகை நீக்கும் அறையில் சூடு செய்யவும். கசடு ஏதாவது இருந்தால் வடிகட்டி NH_4Cl-ஐ சூடான நீரால் கழுவு.

வீழ்படிவு, H_2SnO_3, $HSbO_3$

2. Sn, Sb-க்கு சோதனை. வீழ்படிவை அடர் HCl-டன் ஒரு சில நிமிடங்கள் சூடு செய். தேவைப்பட்டால் வடிகட்டு; கரைசலைக் கொண்டு பின்வரும் சோதனைகளை செய்.

(அ) Sb-க்கு ஒரு சொட்டு கரைசலை டின் தகட்டின் மீது வை. (பகுதி 77, 4, அ)

(ஆ) Sn-க்கு. RbCl-டன் (பகுதி79,3) அல்லது $HgCl_2$-டன் சோதனைகள். பிந்திய தறுவாயில் Sn(IV)-ஐ டின் (II)-ஆக இரும்பு உலோகத்தால் ஒடுக்கம்செய்க.

வடிநீர் : Cu^{++}, Pb^{++}, Cd^{++}, Al^{+++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Zn^{++} (HNO_3)

3. **HNO_3-ஐ நீக்குதல். Pb^{++}-ஐ பிரித்தல்.** SO_3 புகை தோன்றும் வரை கரைசலை பீங்கான் கிண்ணத்தில் ஒரு சில மி. லி. 2N H_2SO_4-டன் ஆவியாக்கு. குளிர்வித்து நீரை சேர்த்து வடிகட்டு.

வடிநீர் : $PbSO_4$

30% CH_3COONH_4 கரைசலுடன் சூடு செய்து கரை; கரைசலிலுள்ள Pb^{++}-ஐ உறுதிசெய், (K_2CrO_4 அல்லது KI-டன் சோதனை செய்து)

வடிநீர் : Cu^{++}, Cd^{++}, Al^{+++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Zn^{++} (H_2SO_4)

4. **Cu^{++}, Cd^{++}-ஐ பிரித்தல்.** வழக்கமான முறையில் H_2S-ஆல் Cu^{++}, Cd^{++}-ஐ வீழ்படிவடையச் செய். முழுவதும் வீழ்படிவடைந்ததா என்று சோதித்துப் பார், வடிகட்டி, வீழ்படிவை கழுவு.

வீழ்படிவை : CuS, CdS

5. அட்டவணை 23 (13)-இல் உள்ளபடி 1N HCl-டன் வினைப்படுத்துவதில் தொடங்கி Cu^{++}, Cd^{++}-க்கு சோதனை செய்க. CuS வீழ்படிவை HNO_3-இல் கரைத்து Cu^{++}-க்கு சோதனை செய்க.

கரைசல் : Al^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, (H_2S)

6. ஆவியாக்கி H_2S-ஐ நீக்கு, 1—2 மி.லி. HNO_3-டன் (ஒ. அ. 1.2) சூடு செய்து Fe^{++}-ஐ ஏற்றம் செய்க. இதன் பின்னர் அட்டவணை 18-இன்படி தொகுதி III எதிர் அயனிகளுக்கு சோதனை செய்க.

அலுமினியம், அதன் உலோகக் கலவைகள்—பகுப்பாய்வு

1. கரைத்தல். 0·5 கி.·உலோகக் கலவையை ஒருசில மி. லி. அடர் (25%) கடுங்காரக் கரைசல் 1—2 மி. லி. Na_2CO_3 கரைசலில் (Ca இருந்தால்) வினைப்படுத்து. முதலில் குளிர்ந்த நிலையிலும் முடிவில் சூடுபடுத்தியும் கரை. ஹைட்ரஜன் வெளிப்படுவது முழுவதும் நின்றவுடன் நீருடன் விளாவு. வடிகட்டி வீழ் படிவை கழுவு.

வீழ்படிவு : Cu, Fe, Mn, Ni, Mg, $CaCO_3$

2. Cu^{++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Ni^{++}-க்கு சோதனைகளும் Mg^{++}, Ca^{++}-லிருந்து பிரித்தலும். HNO_3-டன் (ஒ. அ. 1.2) சூடு செய்து வீழ்படிவை கரை.* கரைசலை தனித்தனியாக எடுத்துக்கொண்டு** தகுந்த சோதனைகளால் Cu^{++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Ni^{++}-க்கு சோதனை செய்க அட்டவணை 18 (3)-இல் விவரித்துள்ளபடி NH_4OH, NH_4Cl முன்னிலையில் மீதம் உள்ள கரைசலிலுள்ள இந்த அயனிகளை $(NH_4)_2S$-ஆல் வீழ்படிவடையச் செய்க. வீழ்படிவடைந்த சல்பைடுகளை வடிகட்டு.

வீழ்படிவு : CuS, Fe_2S_3, MnS, NiS

ஆராயப்படவில்லை

வடிநீர் : Ca^{++}, Mg^{++}, $[(NH_4)_2S]$

3. Ca^{++}, Mg^{++}-ஐ கண்டறிதல். CH_3COOH-டன் அமிலப்படுத்து. ஆவியாக்கி கனஅளவை குறை, வீழ்படிவடைந்த சல்பரை வடிகட்டு, வழக்கமான முறையில் கரைசலைக் கொண்டு Ca^{++}, Mg^{++}-க்கு சோதனை செய்க (அட்டவணை 12 பார்).

வடிநீர் : AlO_2^{-}, ZnO_2^{--}, SnO_2^{--} (NaOH).

4. Sn^{++}-ஐ பிரித்தல். காரக் கரைசலை HCl-ஆல் அமிலப்படுத்தி H_2S-ஐ செலுத்து. வீழ்படிவை வடிகட்டி கழுவு.

வீழ்படிவு : SnS

5. Sn^{++}-ஐ கண்டறிதல். அடர் HCl-டன் சூடுபடுத்தி வீழ்படிவை கரைக்கவும், Sn^{++} அயனிக்கு தகுந்த வினைகளால் சோதனை செய்யவும்.

வடிநீர் : Al^{+++}, Zn^{++} (HCl, H_2S)

6 Al^{+++}, Zn^{++}-ஐ கண்டறிதல். கொதிக்க வைத்து H_2S-ஐ நீக்கி பின்வருவனவற்றிற்கு சோதனை செய்க.

(அ) Al^{+++}-க்கு NH_4Cl முன்னிலையில் NH_4OH-டன் வினைப்படுத்தி அல்லது அலிசரினுடன் பொட்டுச் சோதனை செய்து;

(ஆ) Zn^{++}-க்கு. CH_3COONa முன்னிலையில் H_2S-டன் வினைப்படுத்தி அல்லது 0·02% $CoCl_2$ முன்னிலையில் $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$-டன் சோதனை செய்து (பகுதி 57, 9).

---

* இங்கு விவரிக்கப்பட்டுள்ள பின்ன செய்முறைக்குப் பதில் எதிர் அயனிகளின் கலவைகளுடைய வழக்கமான பகுப்பாய்வு திட்டத்தால் கரைசலிலுள்ள HNO_3-ஐ ஆவியாக்கலால் நீக்கிய பின்னர் ஆராயலாம் (அட்டவணை 23 பார்). தொகுதிகள் IV-I எதிர் அயனிகளை ஆராயலாம்.

** தேவைப்பட்டால் வீழ்படிவை வடிகட்டி மிகையான NH_4OH-டன் (அடர்) வினைப்படுத்தி Cu^{++}-ஐ கண்டறியலாம். வடிநீரிலுள்ள மிகையான NH_3-ஐ 2N அசிட்டிக் அமிலத்தால் நடுநிலைப்படுத்தி Ni^{++}-க்கு சோதனை செய்.

அட்டவணை 39

லெட், டின், அவைகளின் உலோகக் கலவைகள் பகுப்பாய்வு

1. கரைத்தல். 0.5 கி. உலோகக் கலவையை HNO_3-டன் (ஒ. அ. 1.2) சேர்த்து சூடு செய், சிறிது நேரம் கழித்து சம கன அளவு நீருடன் விளாவி, சிறிது NH_4NO_3-ஐ சேர்த்து உலோகக் கலவை முழுவதும் சிதையும் வரை சூடுபடுத்துவதை தொடர்க. வீழ்படிவை வடிகட்டி NH_4Cl-ஐ கொண்ட சூடான நீரால் கழுவு.

வீழ்படிவு : H_2SnO_3, $HSbO_3$

2. அட்டவணை 37 (2)-இல் குறிப்பிட்டுள்ளது போல் Sn, Sb-க்கு சோதனை செய்து ஆராய்க.

கரைசல் : Pb^{++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Fe^{+++}, Zn^{++} (HNO_3)

3. Pb^{++}-ஐ பிரித்தல். 2N H_2SO_4-ஐ சேர். வீழ்படிவை வடிகட்டி கழுவு.

வீழ்படிவு : $PbSO_4$

4. 30% CH_3COONH_4 கரைசலுடன் சூடு செய்து வீழ்படிவை கரைத்து K_2CrO_4, KI-டன் சோதனை செய்து Pb^{++}-ஐ உறுதி செய்க.

வடிநீர் : Cu^{++}, Cd^{++}, Fe^{+++}, Zn^{++} (Pb^{++})* (HNO_3) (H_2SO_4).

5. HNO_3-ஐ நீக்குவதும் தனிப்பட்ட எதிர் அயனிகளை கண்டறிவதும். வெண்ணிற SO_3 புகை தோன்றும்வரை கரைசலை பீங்கான் கிண்ணத்தில் ஆவியாக்கு. குளிர்ந்தபோது நீரை சேர்த்து மேலும் வீழ்படிவடைந்த $PbSO_4$-ஐ வடிகட்டு. காப்பர் உலோகக் கலவைகளுக்கு விவரிக்கப்பட்டுள்ளதைப் போல் கரைசலை பகுப்பாய்வு செய்க (அட்டவணை 37,-4-6).

---

* HNO_3-இல் $PbSO_4$-இன் கரைதிறன் கணிசமான அளவு இருப்பதால் HNO_3 முன்னிலையில் Pb^{++}-ஐ முழுமையாக வீழ்படிவடையச் செய்ய இயலாது என்பதை நினைவில் கொள்ள வேண்டும்.

அட்டவணைகள் 34, 35-இன் தனிச் சிறப்பியல்புகளிலிருந்து உலோகக் கலவையின் வகையைப் பற்றி எந்த முடிவையும் அடையவில்லையென்றால் (இந்த பொது வகையீட்டில் பொருந்தாத உலோகமாக அல்லது உலோகக் கலவையாக இருந்தால்) பகுதி 112-இல் கொடுக்கப்பட்டுள்ள பொது விதிகளின்படி தகுந்த கரைப்பானைத் தேர்ந்தெடுத்து 0·5 கி. உலோகக் கலவையை அதில் கரைக்கவும். கரைசலைக் கொண்டு வழக்கமான முறையில்* எதிர் அயனிகளுக்கு சோதனை செய்யவும்.

உலோகக் கலவை வகை உறுதி செய்யப்பட்டால் அட்டவணைகள் 36, 39-இல் ஏதாவதொன்றை கொண்டு பகுப்பாய்வு செய்யப்படுகிறது.

மாற்று முறையாக அட்டவணை X-இல் தரப்பட்டுள்ள பொட்டுச் சோதனைகளால் உலோகக் கலவைகளை பின்ன முறையால் பகுப்பாய்வு செய்யலாம்.

வினாக்களும் கணக்குகளும்

1. பகுப்பாய்விற்கு பொருள்களை ஏன் தூளாக்க வேண்டும்?

2. பகுப்பாய்விற்கு ஏன் மிக அதிகமான பொருளை பயன்படுத்தக் கூடாது?

3. ஒரு பொருள் நீரில் சுமாராகத்தான் கரைகிறது என்று எப்படி உறுதி செய்வாய்?

4. ஒரு பொருள் நீரில் சுமாராகக் கரைந்தால் ஏன் கரைசலையும் கரையாத கசடையும் ஏன் தனித்தனியாக பகுப்பாய்வு செய்யவேண்டும் என்று விளக்கு.

5. ஒரு பொருளை கரைக்க பயன்படுத்திய மிகையான அமிலத்தை பகுப்பாய்விற்கு முன் ஏன் ஆவியாக்கி நீக்க வேண்டும் என்று விளக்கு.

6. பொருள்களை கரைக்க ஹைட்ரோகுளோரிக், நைட்ரிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்துவதில் உள்ள நன்மை, தீமைகளை கூறு.

7. அ) நைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரையாத ஆனால் நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரையும்; (ஆ) நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரையாத ஆனால் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரையும் பொருள்களுக்கு சான்றுகள் தருக.

---

* உலோகக் கலவைகளிலுள்ள அலோகங்களை கண்டறிவது இந்நூலில் ஆராயப்படவில்லை.

8. அமிலங்களில் கரையாத மிக முக்கியமான பொருள்களை வரிசைப் படுத்து.

9. பின்வரும் பொருள்களை எவ்வாறு கரைப்பது என்று கூறுக:
$PbSO_4$, AgCl, AgBr, AgI, $BaSO_4$, $SrSO_4$.

10. பின்வரும் பொருள்களை எவ்வாறு கரைப்பாய்: இயற்கையில் கிடைக்கும் அலுமினியம் ஆக்சைடு அல்லது $Al(OH)_3$ நீற்றுதலால் கிடைக்கும் ஆக்சைடு; குரோமிக் ஆக்சைடும் குரோமைட்டும்.

11. எம்முறைகளால் சிலிக்கேட்டுகள் கரைக்கப்படுகின்றன ?

12. எவ்வாறு SnO_2, $HSbO_3$-ஐ கரைப்பது ?

13. III, II, I தொகுதி எதிர் அயனிகளின் பகுப்பாய்வில் PO_4^{---} அயனிகளை ஏன் நீக்கவேண்டும் என்று விளக்கு. இது எவ்வாறு செய்யப் படுகின்றன என்று விவரி.

14. PO_4^{---}-ஐ ∴பெரிக் பாஸ்பேட்டாக நீக்குமுன்பு ஏன் கரைசலை நடுநிலைப்படுத்த வேண்டும்? வீழ்படிவடைதலுக்கு பயன்பட்ட மிகையான Fe^{+++} அயனிகளை ஏன் நீக்கவேண்டும்? இது எவ்வாறு நீக்கப் படுகிறது?

15. பாஸ்பேட்டை பிரிப்பதில் தோன்றும் வீழ்படிவில் $FeSO_4$ தவிர உள்ள மற்ற பொருள் யாது? இவ்வீழ்படிவு எவ்வாறு பகுப்பாய்வு செய்யப்படுகிறது ?

16. எதிர் அயனிகளுக்கு சோதனை செய்தபின் நேர் அயனிகளுக்கு சோதனை செய்வதில் உள்ள நன்மை என்ன ?

17. நேர் அயனிகளை கண்டறிய பயன்படும் கரைசலிலிருந்து கன-உலோக எதிர் அயனிகளை ஏன் நீக்கவேண்டும் என்று விளக்கு. இவைகள் எவ்வாறு நீக்கப்படுகின்றன ?

18. KI, $CaSO_4$, $MgCl_2$, $Al(NO_3)_3$-ஐ கொண்ட கலவையின் பகுப் பாய்வில் பயன்படும் தயாரிப்பு கரைசலை தயாரிக்கும்போது நிகழும் வினை களின் சமன்பாடுகளை எழுது.

19. தயாரிப்பு கரைசலை நடுநிலைப்படுத்தும்போது ஏன் மிகையான அமிலத்தை சேர்க்கவேண்டும் என்று விளக்கு.

20. தயாரிப்பு கரைசலினுள் செல்லாத நேர் அயனிகள் யாவை, இந்த நேர் அயனிகளை எவ்வாறு கண்டறிவது?

10. பொட்டுச் சோதனைகள் பற்றிய சுருக்கமான தகவல்கள்

116. பொட்டுச் சோதனைகள் பற்றிய பொதுவான தனிச் சிறப்பியல்புகள்

தனிப்பட்ட எதிர் அயனிகளுக்கும் நேர் அயனிகளுக்கும் முன்பு பல பொட்டுச் சோதனைகளையும் பார்த்தோம். இருப்பினும் முறைப்படுத்திய பகுப்பாய்வில் குறுக்கிடும் அயனிகளை நீக்கிய பின்னரே குறிப்பிட்ட அயனிகளை கண்டறிய பொட்டுச் சோதனைகள் பயன்படுகின்றன.

இந்த அத்தியாயத்தில் அயனிகளை தனித்தனியாக (பின்ன முறையால்) பொட்டுச் சோதனையால் கண்டறிவதை காணலாம். பகுப்பாய்வு தொகுதிகள் III—V-இல் உள்ள எதிர் அயனிகளை கண்டறிவது மட்டும் இங்கு ஆராயப்படுகிறது.

பொட்டுச் சோதனை முறை பகுப்பாய்வு (சொட்டுச் சோதனை பகுப்பாய்வு) வேதியியல் பண்பறிபகுப்பாய்வில் சமீப காலத்தில் தோன்றிய ஒரு முறையாகும். இதை தோற்றுவித்த தலைசிறந்த பகுப்பாய்வாளர் N. A. தனேவ் 1920-ஆம் ஆண்டு தொடங்கி பல சொட்டுச் சோதனைகளை உருவாக்கினர். பொட்டுச் சோதனை முறையில் பின்ன பகுப்பாய்வை முதன் முதல் தோற்றுவித்தவர் இவரே. மூல பொட்டுச் சோதனை பகுப்பாய்வை பொதுப்படையாக அமைத்து முதல் சிறப்பு நூலை வெளியிட்டார். தனேவ், அவர் மாணவர்கள் மட்டுமல்லாது A. S. கோமரோவ்ஸ்கி (A. S. Komarovsky), N. S. பொலிக்டோவ் (N. S. Poluektov) மற்ற வேதியியலாளர்கள் பொட்டுச் சோதனை முறை வளர்ச்சி அடைந்ததற்கு காரணமாவார்கள். ஆஸ்திரிய நாட்டு விஞ்ஞானி

F. ஃபைஜல் (F. Feigl) பணியும் மிகுந்த முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது.

பொட்டுச் சோதனைகளில் வினைப்படும் பொருள்களின் கரைசல்களுடைய சொட்டுகள்தான் பயன்படுகின்றன. இச் சோதனைகள் பொதுவாக வடிதாளின் மீது செய்யப்படுகின்றன. தாள்மீது தனிச் சிறப்பான பொட்டு தோன்றுகிறது. இந்நிறம் குறிப்பிட்ட அயனி இருப்பதை அல்லது இல்லாததைக் குறிப்பிடுகிறது.

ஒரு அயனிக்கு தகுந்த நிறச் சோதனை கிடையாதென்றால் மற்ற வகை வினைகள் பயன்படுகின்றன. இத்தகைய தறுவாய் களில் தாளின் மீது செய்வதற்குப் பதில் பொட்டுச் சோதனை தட்டில் இச் சோதனைகள் செய்யப்படுகின்றன (படம் 14 பார்). கண்ணாடிச் சிற்றகல், மூசை, பீங்கான் கிண்ணம் முதலிய வற்றையும் பயன்படுத்தலாம். வடிதாளை இச் சோதனைக்கு பயன் படுத்துவதில் பல நன்மைகள் உள்ளன. ஒன்று சோதனைகளின் நுட்பத்தன்மை மிகவும் அதிகமாக உள்ளது, மற்றொன்று குறுக் கிடும் அயனிகளின் முன்னிலையில் அவைகளை பிரிக்காமலேயே தரப்பட்ட அயனியை கண்டறியலாம்.

சான்றாக Ni^{++}-க்கு டைமெத்தில் கிளையாக்சைமுடன் செய்யப் படும் சோதனையை வடிதாள்மீது நிகழ்த்தினால் நுட்பத் தன்மை மிக அதிகமாயுள்ளது. பொட்டுச் சோதனை தட்டு அல்லது சோதனைக் குழாயில் செய்வதைப் போன்று (விளாவுதல் எல்லை 1:700,000) இதன் நுட்பத்தன்மை (விளாவுதல் எல்லை 1:3,300,000) ஐந்து மடங்கு அதிகமாயுள்ளது.

இதற்குக் காரணம் பின்வருவன. வடிதாள் முழுவதும் மிக அதிகமாக மிக நுண்ணிய நுண்துளைகள் (இவைகளின் மூலம் கரைசல்கள் பரவும்) உள்ளன. பரப்பு மிக விரிவாக உள்ளது. எனவே கரைந்த பொருள்களை பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யும் திறன் அதிகமாயுள்ளது. இதை பின்வரும் சோதனையால் மிக எளிதாக நிரூபிக்கலாம். கரிமச் சாயம் ஒன்றின் நீர்த்த கரைசல் ஒரு சொட்டை (எழுதுகோல் மை போன்ற) வடிதாள் துண்டின்மீது வைத்து அதை நனையவை. சாயம் முழுவதும் சரமான பொட்டின் மையத்தில் உள்ளது. இதைச் சுற்றி நிறமற்ற நீரின் பகுதி உள்ளது கரைந்த பொருள்கள் தாளினால் இத்தகைய முறையில் பரப்புக் கவர்ச்சி அடைவதால் வினையின் போது செறிவு அதிகமாயுள்ளது. தாளை பயன்படுத்தாத போது உள்ள செறிவைவிட இது மிகவும்

அதிகமாயுள்ளது. எனவே வடிதாள்மீது செய்யப்படும் பொட்டுச் சோதனைகளின் நுட்பத் தன்மை மிகவும் அதிகமாயிருப்பதைக் கண்டு வியப்படைய வேண்டியதில்லை.

ஒரு குறிப்பிட்ட அயனியை கண்டறிய பிரித்தல் தேவைப் பட்டால் பொட்டுச் சோதனை இன்னும் பயனுள்ளதாக அமை கிறது. சான்றாக Ni^{++}-க்கு சோதனை செய்யவேண்டிய கரைசல் Cu^{++}, Fe^{+++} அயனிகளை கொண்டிருந்தால் Cu^{++} டைமெத்தில் கிளையாக்சைமுடன் ஊதா பழுப்பு நிறத்தையும் அம்மோனியா வுடன் ஆழ்ந்த நீல நிறத்தையும் கொடுக்கிறது. Fe^{++} அம்மோனி யாவுடன் பழுப்பு நிறத்தை கொடுக்கிறது. இந்நிறங்கள் Ni^{++} அயனி கொடுக்கும் நிறத்தை மறைக்கலாம். எனவே Ni^{++}-க்கு சோதனை செய்யும்போது Cu^{++}, Fe^{++}-ஐ பிரிக்கவேண்டும். பொட்டுச் சோதனை பகுப்பாய்வில் சோதனை செய்யும்போதே பிரித்தலையும் நிகழ்த்தலாம். வடிதாள் துண்டு ஒன்றின்மீது ஒரு சொட்டு Na_2HPO_4 கரைசலை வைக்கவும். முதலில் தாளின்மீது வைக்கப்பட்ட இந்த வினைப்பொருளை அடிப்படை வினைப்பொருள் (substrate) எனலாம். ஈரமான இப்பொட்டின் நடுவில் ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசல் பின்னர் வைக்கப்படுகிறது. தாளிலுள்ள தந்துகிகளின் மூலம் இக்கரைசல் பரவி அங்குள்ள Na_2HPO_4-டன் வினைப்படும். இதன் விளைவாக சுமாராகக் கரையும் பாஸ்பேட்டுகளை கொடுக்கவல்ல எதிர்அயனிகள் வீழ்படி வடையவேண்டும். பாஸ்பேட்டுகளின் கரைதிறன்களை பொறுத்து இந்த வீழ்படிவடைதல் ஒரு குறிப்பிட்ட வரிசை முறையில் நடை பெறுகிறது. பொட்டின் மையத்திற்கு மிக அருகில் முதலில் தோன்றும் வீழ்படிவு மிகக் குறைந்த கரைதிறனை பெற்ற பாஸ்பேட்டாக இருக்கும். இதைவிட சிறிது இலேசாக அதிக கரை திறனுள்ள பாஸ்பேட்டு அடுத்து வீழ்படிவடையும். மிக அதிகமாகக் கரையும் $Ni_3(PO_4)_2$ கடைசியில் வீழ்படிவடைகிறது. எனவே பொட்டின் விளிம்பில் அது காணப்படுகிறது.

இம் முறையில் Ni^{++}-ஐ கண்டறிவதில் குறுகிடும் Fe^{++}, Cu^{++} எதிர்அயனிகளை Ni^{++}-லிருந்து பிரிக்கிறோம். எனவே இப்போது பொட்டுடன் அம்மோனியாவையும் டைமெத்தில் கிளையாக்சைமையும் வினைப்படுத்தினால் பொட்டை சுற்றி Ni^{++}-இன் தனிச் சிறப்பான சிவப்பு அல்லது ஊதா நிற வளையம் தோன்றுகிறது. மூலக் கரைசலில் மற்ற எதிர் அயனிகள் இருந்த போதிலும் Ni^{++}-ஐ இச்சோதனையால் நம்பத்தக்க வகையில் கண்டறிய முடிகிறது.

தாளின் வடிகட்டும் பண்பின் காரணமாக Ni^{++}-ஐ மற்ற குறுக்கிடும் அயனிகளிலிருந்து பிரிக்கலாம். மற்ற செயல் முறைகள் ஏதும் தேவையில்லை.

பெரும்பாலான தறுவாய்களில் இதுவே செயல்படுகிறது. மாறாக பேரளவு பகுப்பாய்வில் பிரிக்கும் வினைகளில் மிகுந்த நேரத்தையும் ஆற்றலையும் பயன்படுத்தவேண்டியுள்ளது.

சோதனையைச் செய்யும்போதே குறுக்கிடும் அயனிகளை பிரிக்க முடிகிற நன்மை இருப்பதால் பெரும்பாலான அயனிகள் பின்ன முறையான பொட்டுச் சோதனை பகுப்பாய்வால் கண்டறியப்படுகின்றன. அரிதாகத்தான் முறைப்படுத்திய தொகுதி பகுப்பாய்வு பயன்படுகிறது. அப்போதும் கூட மிகச் சிறிய அளவு பொருள்கள்தான் பயனாகின்றன. பேரளவு பகுப்பாய்வைவிட மிகக் குறைந்த அளவு நேரமே இச் செய்முறைக்கு தேவைப்படுகிறது. இதனால் பகுப்பாய்வு மிகவும் துரிதப்படுகிறது (N. A. தனனேவ் கருத்துப்படி பொட்டுச் சோதனை 3-லிருந்து 10 மடங்கு வரை வேகம் அதிகமானதாயுள்ளது).

இவ்விதம் குறைவான நேரமும் வினைப்பொருள்களும் தேவைப்படுகின்றன; வினைகள் மிகவும் சிறப்புத்தன்மை, நுட்பத் தன்மை வாய்ந்தவைகளாயுள்ளன; பகுப்பாய்விற்கு மிகக் குறைந்த அளவு பொருள்களே போதும். இவைகளெல்லாம் பொட்டுச் சோதனை முறையிலுள்ள நன்மைகளாகும். இவற்றின் காரணமாக தொழிற்சாலைகளிலும் ஆய்வுக்கூடங்களிலும் இது விரிவாக பயனாகிறது.

ஹைட்ரஜன் சல்பைடை பயன்படுத்தாமலும், சிக்கலான கருவிகளின் தேவையில்லாமலும் பகுப்பாய்வு செய்வது பொட்டுச் சோதனையிலுள்ள மற்றொரு நன்மையாகும். பொட்டுச் சோதனைக்கு பயன்படும் கருவிகளெல்லாம் மிகவும் எளியவை— சிறிய (5—10 மி.லி.) வினைப்பொருள் குப்பிகள், . தந்துகிக் குழாய்கள், கூர்மையான முனையுள்ள கண்ணாடித் தண்டுகள், பொட்டுச் சோதனை தட்டு (கண்ணாடிச் சிற்றகல், மூசை அல்லது பீங்கான் கிண்ணம் அல்லது உடைந்த குடுவையின் துண்டைக்கூட பயன்படுத்தலாம்.)

கருவிகளின் கனஅளவு மிகச் சிறியதாக இருப்பதால் பயணங்களின்போது இயற்கை வளங்களை ஆராய்வதில் பொட்டுச் சோதனை மிக விரிவாக பயன்படுகிறது.

இந்நூலில் விவரிக்கப்பட்டுள்ள சோதனைக் குழாயை பயன் படுத்தி செய்யப்படும் பகுப்பாய்வின் அயனி வகையீடும் பொட்டுச் சோதனை பகுப்பாய்வு வகையீடும் வேறுபட்டுள்ளன. சான்ருக எல்லா எதிர் அயனிகளேயும் தனுனேவ் பின்வரும் இரண்டு தொகுதிகளாக பிரிக்கிறுர்.

தொகுதி I : மிகையான $(NH_4)_2S$-ஆல் வீழ்படிவடையாத பொட்டாசியம், சோடியம், அம்மோனியம், மக்னீசியம், கால்சியம், ஸ்டிரான்ஷியம், பேரியம், ஆர்செனிக், ஆண்டிமனி, டின்.

தொகுதி II : $(NH_4)_2S$-ஆல் வீழ்படிவடையும் அலுமினியம், குரோமியம், இரும்பு, மாங்கனீஸ், சிங்க், கோபால்ட், நிக்கல், சில்வர், லெட், மெர்க்குரி, காப்பர், பிஸ்மத், கேட்மியம்.

இச்சிறு பகுதியில் எல்லா எதிர் அயனிகளுக்குமுள்ள பொட்டுச் சோதனைகளை விவரிக்க முடியாது. அதேபோல் நேர் அயனிகளுக்கான சோதனைகள் ஆராயப்படவில்லை. ஆனல் தொகுதி II எதிர் அயனிகள் (தனுனேவ் வகையீட்டில்)* ஆர்செனிக், ஆண்டிமனி, டின் ஆகியவற்றை கண்டறிவதைமட்டும் இங்கு நாம் ஆராய்வோம். ஏனென்ருல் இந்த அயனிகளின் பொட்டுச் சோதனைகள் மிகவும் முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவை, கவனத்தை ஈர்ப்பவை. பொட்டுச் சோதனைகளைப் பற்றி இன்னும் விரிவாக அறிந்துகொள்ள விரும்புபவர்கள் சிறப்பு நூல்களை ஆராயவேண்டும்.

117. தனிப்பட்ட எதிர் அயனிகளுக்கான பொட்டுச் சோதனைகள்

பொட்டுச் சோதனைகளை செய்யும்போது தாளின் மீது வினைப் பொருள்களை சேர்க்கும் வரிசை முறை மிகவும் முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது. நம் இஷ்டப்படி மாற்றக்கூடாது. இந்த விதிக்கு கட்டுப்படாவிட்டால் பல சோதனைகள் நுட்பத் தன்மை குறைந்ததாக ஆகிவிடும், அல்லது வினையே நிகழாமற் போகலாம். செயல் முறைகளின் நுணுக்கங்கள் பற்றிய எல்லா அறிவுரை களின்படி சோதனைகளை நிகழ்த்த வேண்டும். அப்போதுதான் முடிவுகள் போதுமான அளவு தெளிவாகவும் திட்டமானதாகவும்

---

* இந்த அத்தியாயம் முழுவதும் எதிர் அயனிகளை தனுனேவ் தொகுதி களாக வகைப்படுத்தியுள்ளதே ஏற்றுக்கொள்ளப்பட்டுள்ளது.

இருக்கும். செயல்முறை நுட்பங்கள் ஆசிரியர் விளக்கிக் காட்டுவது நல்லது. இதனுல் தொடக்க நிலையிலுள்ளவர்கள் தவறுகள் செய்வதை தவிர்க்க முடியும்.

கீழே தரப்பட்டுள்ள சோதனைகள் தொகுதி II-இன் எல்லா எதிர்அயனிகளின் முன்னிலையில் பெரும்பாலான தறுவாய்களில் ஒவ்வொரு அயனியையும் கண்டறிவதற்கு பயன்படுவனவாகும்.

அறியவேண்டிய அயனியை மட்டும் கொண்ட கரைசலைக் கொண்டு சோதனை செய்யும்போது கிடைக்கும் முடிவுகளும் பல்வேறு அயலான அயனிகளை கொண்ட கரைசலுடன் செய்யும் சோதனைகளின் முடிவுகளும் வேறுபட்டுள்ளன. எனவே சோதனைகளை ஆராய பின்வரும் செய்முறையை பயன்படுத்துவது சிறந்தது.

(அ) தரப்பட்ட எதிர்அயனியைக் கொண்ட தூய்மையான உப்பைக்கொண்டு சோதனை முதலில் செய்யப்படுகிறது.

(ஆ) அத்தொகுதியின் எல்லா எதிர் அயனிகளுடைய (Fe^{++}, Hg_2^{++} உப்புகள் தவிர) *நைட்ரேட்டுகளின் கலவையைக் கொண்டு சோதனையை மீண்டும் செய்தல்.

(இ) கண்டறியவேண்டிய அயனியின் உப்பைத் தவிர மற்ற அதே உப்புகளடங்கிய கலவையைக் கொண்டு முடிவாக சோதனை செய்யப்படுகிறது.

சில தறுவாய்களில் ஒரு குறிப்பிட்ட எதிர் அயனியால் சோதனை மறைக்கப்படுகிறது. அப்போது சோதனையை தகுந்தவாறு மாற்றியமைக்கவேண்டும்.

சோதனைகளை விவரிக்கு முன்பு தாளின்மீது சொட்டை வைக்கும் செயல்முறையை ஆராய்வோம்.

கண்ணுடிக் குழாயின் ஒரு முனையை மெல்லிய தந்துகிக் குழாயாக இழுத்து அதை பொட்டுச் சோதனை பகுப்பாய்வில் தாளின்மீது சொட்டை வைக்க பயன்படுத்தலாம். தந்துகிக் குழாயை கரைசலில் 1—2 மி. மீ. ஆழத்திற்கு அமுக்கினுல் குழாயில் கரைசல் குறிப்பிட்ட அளவு உயரத்திற்கு உயர்கிறது.

---

* பொட்டுச் சோதனைகளில் இந்த எதிர் அயனிகள் நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஏற்றமடைந்து Fe^{+++}, Hg^{++} அயனிகளை கொடுக்கின்றன.

இது தந்துகிக் குழாயின் விட்டத்தை பொருத்துள்ளது. இந்த குழாயை 1 செ. மீ. அகலமுள்ள வடிதாள் துண்டில் வைத்து 2–3 மி. மீ. விட்டமுள்ள ஈரப்பொட்டை உண்டாக்கவும். பிறகு தந்துகிக்குழாயை உடனே நீக்கிவிடவும்.

மிகப்பெரிய சொட்டுகள் முழுவதும் உறிஞ்சப்படுவதில்லையாதலால் தாளின்மீது பெரிய சொட்டை வைக்கக்கூடாது. அப்படி வைத்தால் முன்பே தாளின்மீது உள்ள கரைசலுடன் வினைப்படாமல் தாளின் ஒரு பக்கத்திற்கு தாரையாக ஒழுகும். இதன் விளைவாக சோதனை தெளிவற்றதாகிறது. இதை தவிர்க்க தந்துகி விசையால் கொள்ளும் அளவிற்கு அதிகமாக திரவத்தை எப்போதும் எடுக்கக்கூடாது. தந்துகிக் குழாயிலிருந்து திரவம் சொட்டாக வடிதாள்மீது விழக்கூடாது. குழாயின் முனையை தாளின்மீது வைக்கும்போது திரவம் மெதுவாக தாளினால் உறிஞ்சப்படவேண்டும்.

முனை மெல்லிய தந்துகிக் குழாயாக இழுக்கப்பட்ட பிப்பெட்டுகள் வினைப்பொருள் குப்பிகளில் இருக்கவேண்டும். இக்குப்பிகளைத்தான் பொட்டுச் சோதனை பகுப்பாய்வில் பயன்படுத்தவேண்டும். இவைகளை ஒரு தனிப் பெட்டியில் வைத்திருக்க வேண்டும்.

வினைப்பொருள்கள் ஒன்றோடொன்று கலப்பதை தவிர்க்க வேண்டும். பிப்பெட்டை குப்பியினுள் வைக்கு முன்பு தந்துகியின் முனையை தூய்மையான தாளின்மீது வைக்க வேண்டும். பிப்பெட்டில் உள்ள கரைசல் அல்லது வினைப்பொருள் சொட்டு இதனால் நீக்கப்படுகிறது. இந்த விதிக்கு உட்படாவிட்டால் வினைப்பொருள்கள் பயன்படுத்த தகாதவைகளாய் மாறிவிடும்.

மென்மையான தடித்த தாளையே பொட்டுச் சோதனைகளுக்கு பயன்படுத்தவேண்டும். அத்தகைய தாள் கிடைக்கவில்லையானால் சாதாரண வடிதாளை இரண்டாக மடித்துப் பயன்படுத்தவேண்டும்.

1. Fe^{+++}-க்குச் சோதனை: பின்வருமாறு செய்யப்படும் KI, $K_3[Fe(CN)_6]$-டன் நிகழும் வினையைக் கொண்டு Fe^{+++}-க்கு பொட்டுச் சோதனை செய்யப்படுகிறது.

(அ) ஒரு சிறிய வடிதாள்மீது ஒரு சொட்டு $K_3[Fe(CN)_6]$ கரைசலை (தாக்கப்படும் பொருள்) வை.

(ஆ) ஈரமான பொட்டின் நடுவில் ஒரு சொட்டு அறிய வேண்டிய கரைசலை வை.

(இ) ஒரு சொட்டு KI கரைசலைச் சேர். பின்வரும் வினைகள் நடைபெறுகின்றன.

$$2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + 2KCl + \downarrow I_2$$

$$2FeCl_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6KCl$$

இவ்வினையால் தோன்றிய உப்பு $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ தனிச் சிறப்பான நீல நிறத்தை (டர்ன்புல் நீலம்) பெற்றுள்ளது. இருப் பினும் இந்நிறம் வினையில் வெளிப்பட்ட அயோடினால் மறைக்கப் படுகிறது. அயோடின் இப்பொட்டு முழுவதையும் பழுப்பு நிறமாக்கி விடுகிறது.

(ஈ) $Na_2S_2O_3$ கரைசலைக் கொண்ட தந்துகிக் குழாயை பொட்டின் குறுக்காக இழு. பின்வரும் வினையின் காரணமாக அயோடினுடைய பழுப்பு நிறம் மறைகிறது.

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

இப்போது டர்ன்புல் நீலத்தின் நீல நிறம் தெளிவாக தோன்றுகிறது. Fe^{+++} உள்ளது என்பதை இந்நிறம் காட்டுகிறது.

Fe^{+++} அயனிக்கு சோதனை செய்யு முன்பு தாளில் இரும்பு சேர்மங்கள் இல்லையென்பதை உறுதி செய்யவேண்டும். இதை எளிதில் செய்ய ஒரு சொட்டு NH_4CNS-ம் ஒரு சொட்டு HCl-ம் சேர்க்க. செம்பழுப்பு நிறம் [$Fe(CNS)_3$-இன் காரணமாக] தோன்றினால் தாள் சோதனைக்கு ஏற்றதல்ல என்று அறியலாம்.*

2. Al^{+++}க்குச் சோதனை : அலிசரின் சோதனை (பகுதி 53, 6) Al^{+++}-க்கு பொட்டுச் சோதனையாக பயன்படுகிறது. அலிசரினுடன் இச் சோதனையில் Al^{+++} ஒரு சிவப்பு நிறச் சேர்மத்தை கொடுக் கிறது. இது அலுமினிய சாயத் திரட்டு (aluminium lake) எனப் படும். மற்ற பல எதிர்அயனிகளும் இது போன்ற நிறமுள்ள சாயத் திரட்டுகளை கொடுக்கின்றன. எனவே அவைகளை

* அறிய வேண்டிய கரைசலிலுள்ள Fe^{+++} அயனிக்கு இதை ஒரு சோதனையாக பயன்படுத்தலாம். பல பொருள்கள் குறுக்கிடுவதால் இது KI, $K_3[Fe(CN)_6]$-டன் செய்யப்படும் சோதனையைவிட அவ்வளவு சிறந்த சோதனை ஆகாது.

அலுமினியத்திலிருந்து பிரிக்கவேண்டும். இதைச் செய்ய $K_4[Fe(CN)_6]$-ஐ தாக்கப்படும் பொருளாகப் பயன்படுத்தலாம். குறுக்கிடும் எதிர் அயனிகள் $K_4[Fe(CN)_6]$ சுமாராகக் கரையும் ஃபெரோசயனைடுகளை கொடுக்கின்றன. இவைகள் பொட்டின் நடுவில் உள்ளன. $K_4[Fe(CN)_6]$-ஆல் வீழ்படிவடையாத Al^{+++} அயனிகள் பொட்டின் விளிம்பிற்கு விரவுதல் அடைகின்றன. அங்கு அவைகளை NH_4OH முன்னிலையில் அலிசரினுடன் வினைப் படுத்தி கண்டறியலாம்.

பின்வரும் செயல்முறையால் இச் சோதனை செய்யப்படுகிறது.

(அ) வடிதாள் துண்டு ஒன்றின்மீது ஒரு சொட்டு $K_4Fe(CN)_6$ கரைசலை வை.

(ஆ) பொட்டின் நடுவில் ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலை வை.

(இ) அடர் அம்மோனியா உள்ள குப்பி மீது இந்த தாளை தாளில் அம்மோனியா மணம் உண்டாகும் வரை பிடித்திரு. அப்போது பொட்டு அம்மோனியாவுடன் வினைப்படுகிறது.

(ஈ) பொட்டின் வெளி விளிம்பை அலிசரீன் கரைசலால் நனை.

(உ) மீண்டும் பொட்டை அம்மோனியா வாயுவுடன் வினைப் படுத்து.

Al^{+++} இருந்தால் கருஞ்சிவப்பு பின்னணியில் ஊதா நிற வளையம் தோன்றுகிறது. ஊதா நிற வளையம் மட்டுந்தான் Al^{+++} இருப்பதை குறிக்கிறது. கருஞ்சிவப்பு பின்னணி NH_4OH அலிசரீன் இருப்பதால் உண்டாகிறது, இதுஅவ்வளவு முக்கியமான தல்ல. பொட்டு உலர்ந்தால் NH_4OH ஆவியாகிவிடுகிறது, ஊதா நிறம் மிகவும் தெளிவாகிறது.

Cu^{++} அயனிகளின் செறிவு மிகவும் அதிகமாயுள்ளபோது மேற்கண்ட செய்முறை அவ்வளவு ஏற்றதல்ல. எனவே பின்வரு மாறு அதை மாற்றி அமைக்கவேண்டும்.

(அ) வடிதாள் மீது ஒரு சொட்டு $K_4[Fe(CN)_6]$ கரைசலை வை.

(ஆ) பொட்டின் நடுவில் அறியவேண்டிய கரைசலை வை.

(இ) Na_2S கரைசலைச் சேர்.

(ஈ) HCl கரைசலைச் சேர்.

Cu^{++}-ம் Al^{+++}-ம் Na_2S-டன் வினைப்பட்டு CuS, $Al(OH)_3$-ஐ கொடுக்கின்றன. HCl-இல் CuS கரையாமல் பொட்டின் நடுவில் உள்ளது. மாறாக $Al(OH)_3$ ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைவதால் Al^{+++} அயனிகள் பொட்டின் விளிம்பிற்கு விரவுதல் அடைகின்றன. ஓரத்தில் அம்மோனியாவுடன் வினை நிகழ்த்தி அலிசரீன் கரைசலை சேர்த்து மீண்டும் அம்மோனியாவுடன் வினைப்படுத்தி Al^{+++}-ஐ கண்டறியலாம் (மேலே விவரிக்கப்பட்ட முறையை பார்).

டின்னும் ஆண்டிமனியும் Al^{+++}-இன் சோதனையில் குறுக்கிடுகின்றன. இந்த அயனிகள் இருந்தால் (கீழே 14, 15-ஐ பார்) பின்வருமாறு சோதனை செய்க. கண்ணாடிச் சிற்றகலில் ஒரு சில சொட்டுகள் கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு திறன்மிக்க காரக் கரைசலாகும் வரை NaOH-ஐ சேர்த்து பின்னர் Na_2O_2-ஐ சேர். இப்போது Sn^{++} அயனிகள் Sn^{++++}-ஆக ஏற்றமடைகின்றன. இப்படி முதலில் ஏற்றமடையச் செய்தபின் இலேசாக கலங்கலாயுள்ள திரவத்தை மற்றொரு கண்ணாடிச் சிற்றகலுக்கு மாற்றி மிகையான அடர் அசிட்டிக் அமிலத்தை சேர். இதனால் $Sn(OH)_4$-ம் $Sb(OH)_3$-ம் வீழ்படிவடைகின்றன. கரைசலில் Al^{+++} அயனிகள் உள்ளன. இதை மேலே விவரிக்கப்பட்டுள்ளபடி கண்டறியலாம்.

நிறங்களை வேறுபடுத்தி அறியும் திறமையைப் பெற அனுபவம் தேவை. இந்த அனுபவத்தைப் பெற அலுமினியத்துடனும் அலுமினியம் இல்லாமலும் எதிர்அயனிகளை பல்வேறு வகைகளில் கூட்டு சேர்த்து அக்கரைசல்களைக்கொண்டு பொட்டுச் சோதனை செய்யவும்.

3. Cr^{+++}-க்கு சோதனை : Cr^{+++}-க்கு சோதனை செய்ய Na_2O_2-டன் வினைப்படுத்தி CrO_4^{--}-ஆக முதலில் ஏற்றம் செய்ய வேண்டும்.

$$2Cr^{+++} + 3Na_2O_2 + 4OH^- = 2CrO_4^{--} + 6Na^+ + 2H_2O$$

தொகுதி II-இன் மற்ற எதிர்அயனிகள் ஹைட்ராக்சைடுகளாக $Fe(OH)_3$, $Co(OH)_3$, $MnO(OH)_2$ வீழ்படிவடைகின்றன. இதன் சமன்பாடுகள் :

$$2Co^{++} + Na_2O_2 + 2OH^- + H_2O = \downarrow 2Co(OH)_3 + 2Na^+$$

$$Mn^{++} + Na_2O_2 + H_2O = \downarrow MnO(OH)_2 + 2Na^+$$

வினையால் தோன்றும் CrO_4^{--} அயனிகளை கண்டறிய பென்சிடீன் சோதனை பயன்படுகிறது.

இச்சோதனை பின்வருமாறு செய்யப்படுகிறது.

(அ) கண்ணாடிச் சிற்றகலில் ஒரு சில சொட்டுகள் அறிய வேண்டிய கரைசலையும் மிகையான திண்ம Na_2O_2-ஐயும் சேர்த்து இலேசாக சூடு செய். 2—3 சொட்டுகள் நீருடன் விளாவு.

(ஆ) வீழ்படிவுடன் கூடிய ஒரு சொட்டு திரவத்தை தந்துகிக் குழாயை தாளில் வைப்பதன் மூலம் வை. நடுவிலுள்ள வீழ்படிவை சுற்றியுள்ள நீர்ப் பொட்டு (CrO_4^{--} அயனியைக் கொண்ட) நன்கு அகலமாக ஆகும் வரை (1—2 மி. மீ.) குழாயை தாளில் வைத்திரு.

(இ) பென்சிடீன் கரைசலைக் கொண்ட தந்துகிக் குழாயின் முனையை பொட்டைச் சுற்றிலும் இழு. பொட்டைச் சுற்றி தனிச் சிறப்பான நீல நிறம் தோன்றினால் அறியவேண்டிய கரைசலில் Cr^{+++} உள்ளதென்று பொருள்.

இச்சோதனையை செய்யும்போது CrO_4^{--} அயனிகள் மட்டு மல்லாது Mn^{++}, Co^{++} எதிர்அயனிகள் Na_2O_2-டன் வினைப்படும் போது தோன்றும் $MnO(OH)_2$, $Co(OH)_3$ போன்ற மற்ற ஆக்சிஜனேற்றிகளும் பென்சிடீனை ஏற்றம் செய்கின்றன என்பதை நினைவில் கொள்ளவேண்டும்.

இருப்பினும் $MnO(OH)_2$, $Cc(OH)_3$ ஆகியவை கரையா திருப்பதால் பொட்டின் நடுவில் உள்ளன. $C\iota O_4^{--}$ அயனிகள் விளிம்பு நோக்கி விரவுதல் அடைகின்றன. எனவே பென்சிடீன் ஊடுருவிச் சென்று பொட்டின் மையத்தை அடையாதவாறு கவனமாக பார்த்துக்கொள்ள வேண்டும், இல்லையென்றால் பென்சிடீன் $MnO(OH)_2$ அல்லது $Co(OH)_3$-ஆல் ஏற்றமடை வதால் குரோமியம் இல்லாவிட்டால் கூட நீல நிறம் தோன்ற லாம். ஆகையால் பொட்டிற்கும் பொட்டை சுற்றியுள்ள நீல நிறப் பகுதிக்கும் இடையே நீல நிறமற்ற பகுதி இருந்தால்தான் குரோமியத்திற்கான இச்சோதனை முடிவானதாகும்.

4. Mn^{++}-க்கு சோதனை : காரக் கரைசலில் Ag^+-ஐ உலோக சில்வராக ஒடுக்கம் செய்யத்தக்க தன்மையை அடிப்படையாகக்

கொண்டதுதான் Mn^{++}-இன் மிக வழக்கமான பொட்டுச் சோதனையாகும் :

$$Mn(NO_3)_2 + 2AgNO_3 + 4NH_4OH$$
$$= \downarrow 2Ag + \downarrow MnO(OH)_2 + 4NH_4NO_3 + H_2O$$

இதன் செய்முறை பின்வருமாறு:

(அ) வடிதாள் துண்டு ஒன்றின்மீது ஒரு சொட்டு அறிய வேண்டிய கரைசலை வைக்கவும்.

(ஆ) ஒரு சொட்டு அம்மோனியா சேர்ந்த $AgNO_3$ கரைசலை (Mn^{++}-க்கு வினைப்பொருள்)* சேர்த்து இலேசாக சூடு செய்யவும்.

மாங்கனீஸ் முன்னிலையில் உலோக சில்வர் உண்டாவதால் பொட்டு கறுப்பாகிறது.

சூடுபடுத்துவதை கவனமாக செய்யாவிட்டால் தாளினுல் Ag^+ ஒடுக்கமடைகிறது. மாங்கனீஸ் இல்லாவிட்டால் கூட கறுப்பு நிறம் தோன்றலாம். எனவே தவறு ஏற்படுவதை தடுக்க வெற்றுச் சோதனை ஒன்றை செய்யவேண்டும். இதற்கு அறிய வேண்டிய கரைசலை சேர்க்காமல் ஒரு சொட்டு வினைப்பொருளை சோதனை நிகழும் பொட்டிற்கு பக்கத்தில் வைத்து வெற்றுச் சோதனை பொட்டு கறுப்பாக மாருமலிருக்க தாளை இலேசாக சூடு செய்.

பென்சிடினை $MnO(OH)_2$ ஏற்றம் செய்யும் திறனை அடிப் படையாகக் கொண்டதுதான் Mn^{++}-னுடைய மற்ருரு சோதனை.

பின்வருமாறு சோதனை செய்யவும்.

(அ) வடிதாள்மீது ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலை வை.

(ஆ) பொட்டை அம்மோனியா வாயுவுடன் வினைப்படுத்துக. $Mn(OH)_2$ தோன்றுகிறது. இது வளிமண்டல ஆக்கிஜனுல் விரைவில் ஏற்றமடைந்து $MnO(OH)_2$-ஐ கொடுப்பதால் பொட்டு பழுப்பு நிறமடைகிறது.

---

* இந்த வினைப்பொருளை தயாரிக்க பூரித $AgNO_3$ கரைசலுக்கு முதலில் தோன்றிய வீழ்படிவு கரையும்வரை அடர் NH_4OH-ஐ சேர்க்கவும். முன்பு சேர்த்த அளவு NH_4OH கரைசலை மீண்டும் சேர்க்கவும்.

(இ) பொட்டை பென்சிடீனால் ஈரமாக்கு. நீல நிறம் தோன்றினால் Mn^{++} உள்ளதென்று அறியலாம்.

Co^{++} இருந்தால் பென்சிடீனை ஏற்றம் செய்யக்கூடிய $Co(OH)_3$ தோன்றுவதால் இலேசான நீல நிறம் உண்டா கலாம். இருப்பினும் அம்மோனியாவுடன் வினைப்படுத்து முன்பு கோபால்ட்டுடன் அணைவு உப்பை கொடுக்கும் ஒரு சொட்டு NH_4Cl-ஐ சேர்த்து இதைத் தவிர்க்கலாம்.

Ag^+ முன்னிலையில் இச்சோதனை நம்பத்தக்கதல்ல.

5. Ni-க்கு சோதனை : NH_4OH முன்னிலையில் Na_2HPO_4-ஐ தாக்கப்படும் பொருளாகக் கொண்டு Ni^{++} அயனியை டைமெத்தில் கிளையாக்சைமால் கண்டறியலாம். குறுக்கிடும் அயனிகளை Na_2HPO_4 பொட்டின் நடுவில் வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. இச்சோதனையின் செய்முறை பின்வருமாறு உள்ளது.

(அ) வடிதாள் மீது ஒரு சொட்டு Na_2HPO_4 கரைசலை வைக்கவும்.

(ஆ) பொட்டின் நடுவில் ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலை வை.

(இ) ஒரு சொட்டு Na_2HPO_4 கரைசலை சேர்.

(ஈ) ஒரு சொட்டு டைமெத்தில் கிளையாக்சைமை சேர்.

Ni^{++} முன்னிலையில் ஊதா நிற வளையம் தோன்றுகிறது. Ni^{++} செறிவு அதிகமாயுள்ளபோது பொட்டு முழுவதும் ஊதா நிறமாகிறது. Fe^{++} அயனியும் டைமெத்தில் கிளையாக்சைமுடன் சிவப்பு நிறத்தை கொடுக்கிறது. எனவே நிக்கல் சோதனை நிறத்தை இது மறைக்கிறது. ஆகையால் ஃபெரஸ் இரும்பை முதலில் Fe^{+++}-ஆக ஏற்றம் செய்யவேண்டும்.

6. Co++-க்கு சோதனை: அணைவு தயோசயனேட் தோன்று வதைக் கொண்டு Co^{++} அயனியை கண்டறியலாம். இவ் வினையை பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.

$$Co(NO_3)_2 + 4KCNS = K_2[Co(CNS)_4] + 2KNO_3$$

இந்த அணைவுச் சேர்மம் நீரற்ற நிலையில் நீல நிறமாயுள்ளது. இச்சோதனை பின்வருமாறு செய்யப்படுகிறது.

(அ) வடிதாள் துண்டு ஒன்றின்மீது ஒரு சொட்டு KCNS (அல்லது NH_4CNS) கரைசலை வைக்கவும்.

(ஆ) ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலை சேர்க்கவும்.

(இ) மற்றொரு சொட்டு KCNS-ஐ சேர்.

(ஈ) நிறப்பொட்டை அம்மோனியா வாயுவுடன் வினைப் படுத்தி எரி கருவிச் சுடரின் மீது கவனமாக உலர்த்தவும்.

Co^{+++} முன்னிலையில் தாள் உலரும்போது நீல வளையம் தோன்றுகிறது. ஒளியில் தாளை பார்க்கும்போது இதை நன்கு காணலாம்.

கவனமின்றி சூடு செய்தால் தாள் கருகுவதாலும் தயோசயனேட் சிதைவடைவதாலும் பழுப்பு நிறம் தோன்று கிறது.

7. **Ag^+-க்கு சோதனை:** Ag^+ அயனி AgCl-ஆக வீழ்படிவடை கிறது; வீழ்படிவை நீரில் நன்கு கழுவி (குறுக்கிடும் அயனிகள் எல்லாவற்றையும் நீக்க) $Mn(NO_3)_2$, NaOH கரைசல்களுடன் வினைப்படுத்த வேண்டும். Mn^{++}-இன் சோதனையில் நிகழும் வினையை ஒத்த வினை நிகழ்கிறது:

$$2AgCl + Mn(NO_3)_2 + 4NaOH$$
$$= \downarrow 2Ag + 2NaCl + 2NaNO_3 + \downarrow MnO(OH)_2 + H_2O$$

உலோக சில்வர் பொட்டின் மையத்தை கறுப்பாக்குகிறது.

இச்சோதனை பின்வரும் வரிசை முறையில் செய்யப்படுகிறது.

(அ) தாளின் மீது ஒரு சொட்டு HCl கரைசலை வைக்கவும்.

(ஆ) பொட்டின் மையத்தில் ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலை வை.

(இ) தோன்றிய வீழ்படிவை பின்வரும்படி நீரால் கழுவு. தந்துகி விசைகளால் ஏற்கும் அளவிற்கு நீரை மெல்லிய தந்துகிக் குழாயின் முனையால் எடுத்து பொட்டின் நடுவில் நன்கு பதிய வைத்து முதலில் இருந்ததை போல் 2–3 மடங்கு பெரிய பொட்டு உண்டாகும் வரை வைத்திரு. தேவைப்பட்டால் தந்துகிக் குழாயை மீண்டும் நீரால் நிரப்பி செயல்முறையை மீண்டும்

செய்யலாம். இவ்வினையின் காரணமாக AgCl($PbCl_2$-ம் இருக்கலாம்) பொட்டின் நடுவில் எஞ்சியுள்ளது. அதைச் சுற்றி தூய்மையான நீர் உள்ளது. அதைச் சுற்றி வீழ்படிவிலிருந்து கழுவி நீக்கப்பட்ட மாசுகளின் பகுதி உள்ளது.

(ஈ) நன்கு கழுவப்பட்ட வீழ்படிவை ஒரு சொட்டு $Mn(NO_3)_2$-ஆல் நனைக்கவும்.

(உ) பொட்டின் நடுவில் ஒரு சொட்டு அடர் NaOH-ஐ வைக்கவும். Ag^+ இருந்தால் பொட்டின் மையம் உடனே கறுப்பாகிறது. $Mn(OH)_2$ ஏற்றமடைந்து $MnO(OH)_2$-ஆக மாறுவதால் மெதுவாக கறுப்பு நிறம் தோன்றும். சோதனைப் பொட்டின் அருகில் ஒரு சொட்டு $Mn(NO_3)_2$ கரைசலை ஒரு சொட்டு NaOH-ஆல் நனைத்து வெற்றுச் சோதனை செய்து தவறு உண்டாவதை தவிர்க்கலாம்.

8. Pb^{++}-க்கு சோதனை: Na_2S-டன் PbS கருநிற வீழ்படிவாக தோன்றுவதைக் கொண்டு Pb^{++} அயனியை கண்டறியலாம். சோடியம் சல்பைடு மற்ற பல எதிர் அயனிகளுடனும் (சான்றாக, Fe^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++}, Ag^+) கறுப்பு நிற வீழ்படிவை கொடுப்பதால் இச்சோதனை பின்வருமாறு செய்யப்படுகிறது.

(அ) வடிதாள் துண்டு ஒன்றின் மீது ஒரு சொட்டு H_2SO_4 கரைசலை வை.

(ஆ) பொட்டின் மையத்தில் ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலை வை.

(இ) மற்றொரு சொட்டு H_2SO_4 கரைசலைச் சேர்.

(ஈ) Ag^+-இன் சோதனையில் விவரித்துள்ளபடி $PbSO_4$ வீழ்படிவை நன்கு கழுவு.

(உ) Na_2S கரைசலைக் கொண்ட தந்துகிக் குழாயை பொட்டின் குறுக்கே இழு.

Pb^{++} இருந்தால் பொட்டின் மையம் கறுப்பாகிறது. பொட்டின் விளிம்பில் கழுவும்போது ஒதுங்கிய Cu^{++}, Ag^+ போன்ற மற்ற அயனிகள் இருப்பதால் கறுப்பு நிறம் தோன்றலாம்.

கழுவுதல் ஒழுங்காக செய்யப்பட்டால் மையத்திற்கும் கருநிற வெளி வளையத்திற்குமிடையே நிறமற்ற பகுதி இருக்க வேண்டும்.

குறுக்கிடும் அயனிகள் எல்லாம் வெளிவளையத்திற்கு ஒதுங்கி விட்டன என்பதை நிறமற்ற பகுதி காட்டுகிறது. எனவே, நிறமற்ற பகுதி இல்லாவிட்டால் சோதனையை நம்ப இயலாது; வீழ்படிவை நன்கு கவனமாக கழுவி மீண்டும் சோதனையை செய்ய வேண்டும்.

Pb^{++} இல்லாவிட்டால் பொட்டின் மையம் கறுப்பாகாது, ஓரம் மட்டும் கறுப்பாகும்.

Ag^{+}-இன் அளவு மிக அதிகமாக இருந்தாலும் இச் சோதனையை நம்ப இயலாது, ஏனென்றால் H_2SO_4-ஆல் வீழ்படிவடையும் Ag_2SO_4 சோடியம் சல்பைடால் கறுப்பாகிறது. இத் தகைய தறுவாயில் கழுவப்பட்ட வீழ்படிவை Na_2S-க்குப் பதில் ஒரு சிறப்பு வினைப்பொருளுடன் (KI, $SnCl_2Cd(NO_3)_2$ அடங்கியது) வினைப்படுத்து. லெட் இருந்தால் $Pb_2[SnI_6]$ அணைவுச் சேர்மம் உண்டாவதால் தனிச் சிறப்பான ஆரஞ்சு சிவப்பு நிறம் தோன்றுகிறது.

இச்சோதனையில் Ag^{+}-ம் மற்ற தொகுதி II-இன் எதிர்அயனிகளும் குறுக்கிடுவதில்லை. கரைசலில் Pb^{++}-டன் Bi^{+++}-ம் இருந்தால் பழுப்பு நிறம் உண்டாகிறது. இரண்டு அயனிகளும் உள்ளன என்பதை இது காட்டுகிறது.

முன்பே விவரிக்கப்பட்டுள்ளது போல் பென்சிடீனுடன் பொட்டுச் சோதனை செய்து Pb^{++}-ஐ கண்டறியலாம் என்பது நினைவுபடுத்திக் கொள். இருப்பினும் Mn^{++} முன்னிலையில் இச் சோதனையை செய்ய முடியாது. ஏனென்றால் இச்சோதனையின் சூழ்நிலையில் வீழ்படிவடையும் $MnO(OH)_2$ பென்சிடீனை ஏற்றம் செய்யக்கூடும்.

9. Hg^{++}-க்கு சோதனை : காரக் கரைசலில் $SnCl_2$-ஆல் Ag^{+} அயனி உலோக சில்வராக ஒடுக்கமடைகிறது. அமிலக் கரைசலில் இந்த ஒடுக்கம் Hg^{++} முன்னிலையில்தான் நடைபெறுகிறது. Hg^{++}-இன் பின்வரும் சோதனைக்கு இதுதான் அடிப்படை.

(அ) ஒரு துண்டு வடிதாள் மீது தனி HCl-ஐ கொண்ட $SnCl_2$ கரைசலை ஒரு சொட்டு வை.

(ஆ) பொட்டின் நடுவில் ஒரு சொட்டு $AgNO_3$ கரைசலை வை.*

(இ) ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலை வை.

பொட்டு ஆழ்ந்த கறுப்பு நிறம் அடைந்தால் (சில்வர் வெளிப்படுவதால்) Hg^{++} உள்ளது என்று பொருள். இவ்வினைவை அதிகப்படுத்த பொட்டை மீண்டும் ஒரு சொட்டு $AgNO_3$-ஆல் நனைக்கவேண்டும்.

Hg^{++} இல்லையென்றால் பொட்டு சாம்பல்—கருஞ்சிவப்பு நிறம் சிறிது நேரத்திற்குப் பின் உண்டாகிறது. AgCl ஒளியால் சிதைவடையும் போது இந்நிறம் தோன்றுகிறது. பின்வரும் தனிச் சிறப்பான வினையும் நடைபெறுகிறது.

(அ) வடிதாள் துண்டு ஒன்றின்மீது ஒரு சொட்டு KI கரைசலை வைக்கவும்.

(ஆ) பொட்டின் நடுவில் அறியவேண்டிய கரைசலை வைக்கவும். இதற்கு தந்துகிக்குழாயின் முனையை தாளின் மீது சில விநாடிகள் வைத்திருக்க வேண்டும்.

Hg^{++} இருந்தால் HgI_2 தோன்றுவதன் காரணமாக சிவப்பான—ஆரஞ்சு நிறப் பொட்டு அல்லது வளையம் உண்டாகும். BiI_3-இன் எஃகு—சாம்பல் நிற அகன்ற வளையமும் அயோடினுடைய பழுப்பு நிற வளையமும் இதைச் சுற்றி உள்ளன. KI-டன் ஃபெரிக், காப்பர் உப்புகள் வினைப்படுவதால் அயோடின் தோன்றுகிறது.

அயோடினுடைய நிறத்தை நீக்க $NaHCO_3$-ஐ கொண்ட Na_3AsO_3 கரைசலால் பொட்டை நனைக்கவேண்டும். HgI_2-இன் ஆரஞ்சு நிறம் இப்போது இன்னும் தெளிவாக இருக்கும்.

10. Cu^{++}-க்கு சோதனை: குப்ரிக் சயனைடு, $Cu(CN)_2$ மிகவும் நிலைத்தன்மை குறைந்தது. இது தோன்றியவுடனே CuCN-ஆக ஒடுக்கமடைகிறது. இது பென்சிடீனை ஏற்றம் செய்து நீல நிற

---

* அறிய வேண்டிய கரைசலை சேர்க்குமுன்பு $AgNO_3$-ஐ சேர்க்கும் போது கறுப்பு நிறம் தோன்றினால் $SnCl_2$ கரைசல் போதுமான அளவு ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை கொண்டிருக்கவில்லை என்று பொருள்.

விளைபொருளை கொடுக்கிறது. Cu^{++}-இன் பின்வரும் சோதனைக்கு இது அடிப்படையாக உள்ளது.

(அ) வடிதாள் துண்டின் மீது ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலை வைக்கவும்.

(ஆ) ஒரு சொட்டு பென்சிடீன் கரைசலை சேர்க்கவும்.

(இ) முடிவில் ஒரு சொட்டு KCN கரைசலை சேர் (விஷம்)* Cu^{++} முன்னிலையில் பொட்டு நீல நிறமாகிறது. Ag^{+} அல்லது Fe^{++} முன்னிலையில் இச்சோதனை நம்பத்தக்கது அற்றதாகிறது. காப்பர் உப்புகள் KI கரைசலுடன் வினைப்படுவதை அடிப்படையாகக் கொண்ட மற்றொரு பொட்டுச் சோதனை Cu^{++}-க்கு உள்ளது:

$$2Cu(NO_3)_2 + 4KI = \downarrow 2CuI + I_2 + 4KNO_3$$

வெளிப்படும் அயோடின் Na_3AsO_3 கரைசலால் நிற நீக்கம் அடைந்தால் CuI வெண்ணிற வீழ்படிவாக எஞ்சியுள்ளது. இது திறன் மிக்க ஒடுக்கியாகும், Ag^{+} அயனிகளை உலோக சில்வராக ஒடுக்கக்கூடியவை.

$$Cu^{+} + Ag^{+} = Cu^{++} + \downarrow Ag$$

பின்வருமாறு சோதனை செய்க.

(அ) ஒரு வடிதாள் துண்டின்மீது KI-இல் கரைத்த AgI கரைசல் ஒரு சொட்டை வைக்கவும்.**

(ஆ) பொட்டின் நடுவில் அறியவேண்டிய கரைசல் உள்ள தந்துகிக் குழாயை சில விநாடிகள் வைத்திரு.

(இ) KI-இல் உள்ள, AgI கரைசலைக் கொண்ட தந்துகிக் குழாயால் பொட்டை மீண்டும் தொடுக.

(ஈ) பொட்டின் மையத்தை நீரால் கழுவு.

---

* KCN-க்குப் பதில் பூரித KBr கரைசலை பயன்படுத்தலாம். ஏனென்றால் $CuBr_2$ எளிதில் CuBr-ஆக ஒடுக்கமடைகிறது. பென்சிடீனை ஏற்றம் செய்கிறது. KBr பயன்பட்டால் பொட்டை இலேசாக சூடு செய்.

** இக்கரைசலை தயாரிக்க ஒரு சொட்டு $AgNO_3$ கரைசலை கண்ணாடிச் சிற்றகலில் வைத்து முதலில் தோன்றிய AgI வீழ்படிவு மீண்டும் கரையும் வரை அடர் KI-ஐ சொட்டு சொட்டாகச் சேர்.

(உ) பொட்டை ஒரு சொட்டு Na_3AsO_3 கரைசலால் நனை; அயோடினுக்குரிய பழுப்பு நிறம் மறைகிறது.

(ஊ) பூரித $AgNO_3$ கரைசலைக் கொண்ட தந்துகியின் முனையால் பொட்டின் மையத்தை தொடுக.

உலோகசில்வர் வெளிப்படுவதால் பொட்டு கறுப்பாகிறது. அறியவேண்டிய கரைசலிலுள்ள Cu^{++}-ஐ இது காட்டுகிறது. காப்பர் இல்லையென்றால் AgI-இன் வெளிர் மஞ்சள் நிற பொட்டு தோன்றுகிறது.

முடிவாக அம்மோனியா, $K_4[Fe(CN)_6]$-டன் Cu^{++}-இன் வினை பொட்டுச் சோதனையை* முடிவாக பரிந்துரைக்கலாம்.

(அ) ஒரு வடிதாள் துண்டின்மீது ஒரு சொட்டு அடர் NH_4OH கரைசலை வைக்கவும்.

(ஆ) பொட்டின் நடுவில் ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலையும் மற்றொரு சொட்டு அம்மோனியாவையும் வை. அம்மோனியா பல எதிர் அயனிகளை ஹைட்ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. இவைகள் பொட்டின் நடுவில் உள்ளன, Cu^{++} பொட்டின் விளிம்பிற்கு $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ அணைவு அயனிகளாக விரவுதல் அடைகின்றன.

(இ) ஈரமான பொட்டை உலர்த்துக (அம்மோனியாவை நீக்கவும். காப்பர் அயனியுடனுள்ள அணைவை சிதைக்கவும்). $K_4Fe(CN)_6$ கரைசலைக்கொண்ட தந்துகியால் அதைச் சுற்றி வளையம் வரையவும். $Cu_2[Fe(CN)_6]$ பழுப்பு நிறவளையமாக தோன்றுகிறது. இதைக் கொண்டு காப்பர் உள்ளது என்று அறியலாம்.

11. Bi^{+++}-க்கு சோதனை: கீழே விவரிக்கப்பட்டுள்ள பொட்டுச் சோதனை தாளில் செய்யப்படாமல் சிறிய பீங்கான் கிண்ணத்தில் செய்யப்படுகிறது. இவ்வகையில் இது மற்ற சோதனைகளிலிருந்து வேறுபட்டுள்ளது. கிண்ணத்தில் ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு மிகையான KI-ஐ சேர்க்கவும். Cu^{++} அல்லது Fe^{+++} அயனிகள் KI ஐ ஏற்றம் செய்வதால் தனி அயோடின் தோன்றலாம். இதை நீக்க கரைசலை

---

* L. M. ஓர்லோவால் (L. M. Orlova) தோற்றுவிக்கப்பட்ட செயல்முறை.

உலரும் வரை ஆவியாக்க வேண்டும். உலர்ந்த சசடை ஒரு சொட்டு KI கரைசலால் நனைத்து 2-3 சொட்டுகள் நீருடன் விளாவி கொதிநிலைக்கு சூடு செய்யவும்.

Bi^{+++} இருந்தால் நீரில் கரையும் அணைவு உப்பு $K[BiI_4]$ தோன்றுகிறது. இது தனிச் சிறப்பான ஆரஞ்சு அல்லது மஞ்சள் நிறத்தை கொடுக்கிறது. சூடு செய்தாலும் இந்நிறம் மறைவதில்லை.

Pb^{++} இருக்குமானால் PbI_2 மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது. இத்தகைய தறுவாயில் கரைசலின் நிறத்தை பின்வருமாறு கண்டறியலாம். கிண்ணத்தை கவனமாகவும் இலேசாகவும் சாய்த்தால் வீழ்படிவில்லாமல் கரைசல் மட்டும் கிண்ணத்தின் சுவர் வழியாக கீழ்நோக்கி வழியும். அப்போது கரைசலின் நிறத்தை எளிதில் காணலாம்.

12. Cd^{++}, Zn^{++} ஆகியவற்றிற்கு சோதனைகள்: இச்சோதனைகள் தனுனேவ் முறையைச் சாந்தவை, பண்பறி பகுப்பாய்வை அடிபபடையாக கொண்டவை. இவைகள் பின்வருமாறு செய்கியப்படுன்றன.

அறியவேண்டிய கரைசல் ஆறு சொட்டுகளை (இது பகுப்பாய்வு தொகுதிகள் III, IV-இன் எதிர் அயனிகளை கொண்டிருக்கலாம்) ஒரு கண்ணாடி சிற்றகலில் எடுத்துக்கொண்டு மிக அதிகமான அம்மோனியாவுடன் (நெடிமணம் தோன்றும் வரை) வினைப்படுத்தி இலேசாக சூடு செய். சில எதிர் அயனிகள் ஹைட்ராக்சைடுகளாக விழ்படிவடைகின்றன. Ag^+, Cu^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, Cd^{++} போன்ற சில அயனிகள் அம்மைன் அணைவுகளாக கரைசலில் உள்ளன.

கரைசலிலிருந்து வீழ்படிவை வடிகட்டி பிரிக்கலாம்.

பொட்டுச் சோதனை பகுப்பாய்வில் வடிகட்டும் செயல்முறை பின்வருமாறு செய்யப்படுகிறது. 2—3 மி. மீ. அகலம் 1 செ. மீ. நீளமுள்ள வடிதாள் துண்டை நான்காக மடிக்கவும். இதை ஒரு சொட்டு நீரால் நனைத்து வீழ்படிவுடன் உள்ள கரைசலின் அருகில் கண்ணாடிச் சிற்றகல் மீது வை. சமமான விளிம்பு உடைய தந்துகிக் குழாயை தாள்மீது செங்குத்தாக வை. அதிகமாக அழுத்தாமல் தாளை திரவத்தினுள் நகர்த்தவும். பிறகு தந்துகிக் குழாயினுள் திரவத்தை (வாயால்) உறிஞ்சவும். தந்துகியை அடையுமுன்பு திரவம் தாள் மடிப்புகள் மூலம் செல்கிறது. இம் மடிப்புகளில் வீழ்படிவு முழுவதும் தங்கிவிடும்.

பீங்கான் கிண்ணத்தில் வடிநீரை எடுத்துக்கொள், உலரும் வரை ஆவியாக்கு, அம்மோனியம் உப்புகள் முழுவதையும் சிதைக்க கசடை நன்கு சூடு செய்யவும். கசடை ஒரு சில சொட்டுகள் HCl-இல் கரைக்கவும். உலரும் வரை கவனமாக ஆவியாக்கி மிகையான அமிலத்தை நீக்கு. ஒரு சில சொட்டுகள் நீரில் குளோரைடுகளை கரைக்கவும். அறியவேண்டிய கரைசலில் Ag^{+} இருந்தால் AgCl-இன் காரணமாக வெண்மையான கலங்கல் எஞ்சி உள்ளது. இத்தறுவாயில் மேலே விவரிக்கப்பட்டுள்ளபடி திரவம் வடிகட்டப்படுகிறது.

கரைசலை மிகையான Na_2O_2-டன் (சரைசல் திட்டமான காரத் தன்மை அடையும் வரை) வினைப்படுத்தி, கலக்கி, கொதிக்கும் வரை சூடு செய்து 5 மி.லி. சூடான நீருடன் விளாவு. 3—5 நிமிடங்களுக்குப் பிறகு படிந்த வீழ்படிவை வடிகட்டு.

நீருடன் Na_2O_2 வினைப்படுவதால் NaOH கிடைக்கிறது. இது காப்பர், கோபால்ட, நிக்கல், கேட்மியம் ஆகியவற்றின் ஹைட்ராக்சைடுகளை வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. சிங்க் கரைசலில் சிங்க்கேட்டாக உள்ளது. கீழே விவரிக்கப்பட்டுள்ளது போல் வழக்கமான சோதனைகளால் இதை கண்டறியலாம்.

(அ) வடிநீரின் ஒரு பகுதியை ஒரு சில சொட்டுகள் Na_2S அல்லது $(NH_4)_2S$ கரைசலுடன் வினைப்படுத்து.

(ஆ) வடிநீரின் மற்றொரு பகுதியை அசிட்டிக் அமிலத்தால் அமிலப்படுத்தி $K_4[Fe(CN)_6]$ கரைசலுடன் வினைப்படுத்து; $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ வெண்ணிற வீழ்படிவாக தோன்றுகிறது.

Cd^{++}-க்கு சோதனை செய்ய சூடான நீருடன் Na_2O_2-ஐ வினைப்படுத்தி Zn^{++}-ஐப் பிரிப்பதில் கிடைக்கும் (வடிகட்டுதல் முழுமை அடைந்த பின்) வீழ்படிவை சமூவி நீரை வீழ்படிவிலிருந்து கவனமாக தெளியவைத்து இறுத்து ஒரு சில சொட்டுகள் அசிட்டிக் அமிலத்துடன் சூடு செய்து கரைக்கவும். தேவைப்பட்டால் வடிகட்டி அம்மோனியாவால் நடுநிலைப்படுத்து. பல்வேறு எதிர்அயனிகளின் அம்மைன் அணைவுகளாக மாற்ற KCN கரைசல் சேர்க்கப்படுகிறது (நிறம் மறையும் வரை சொட்டு சொட்டாகச் சேர்).

இப்போது Na_2S அல்லது $(NH_4)_2S$ கரைசலை கரைசலுடன் சேர். மிகக் குறைவாக கரையும் அணைவுகள்தான்; $[Cd(CN)_4]$

சல்பைடு வீழ்படிவை கொடுக்கும். ஆகையால் மஞ்சள்நிற CdS-இன் கலங்கல் அல்லது கலக்கும்போது உண்டாகும் படிகங்கள் Cd^{++} உள்ளதை குறிப்பிடுகின்றன.

13. ஆர்செனிக் அயனிகளைக் கண்டறிதல் : கார அல்லது அமிலக் கரைசலில் AsH_3-ஆக (சஞ்னேவ் முறையால்) அல்லது தனி As-ஆக ஒடுக்கமடைவதைக் கொண்டு பொட்டுச் சோதனை செய்து ஆர்செனிக் அயனிகளை கண்டறியலாம். இவ்வினைகளின் பொட்டுச் சோதனைகள் முன்பே விவரிக்கப்பட்டுள்ளன.

பின்வரும் கருத்துகளை நினைவில் கொள்ளவேண்டும்.

(அ) As^{III}, As^{V} உள்ள ஆர்செனிக் சேர்மங்களை கண்டறிய உலோக ஆர்செனிக்காக ஒடுக்கமடைவதை பயன்படுத்தலாம். மற்ற எல்லா எதிர்அயனிகளின் முன்னிலையிலும் இச்சோதனையை பயன்படுத்தலாம்.

(ஆ) காரக் கரைசலில் அலுமினிய உலோகத்தால் AsH_3-ஆக ஒடுக்கமடைவது As^{III} சேர்மங்களால்தான் இயலும்.

(இ) அமிலக் கரைசலில் மக்னீசியத்தால் (அல்லது சிங்க்) AsH_3-ஆக ஒடுக்கமடைவது ஆண்டிமனி இருப்பதால் மறைக்கப் படுகிறது.

14. டின் அயனிகளுக்கு சோதனைகள் : $Hg(NO_3)_2$, $AgNO_3$ அடங்கிய வினைப்பொருள்* ஒரு சொட்டை வடிதாள் மீது வைத்து ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலை இத்துடன் சேர். Ag^{+} ஒடுக்கமடைந்து சில்வர் உலோகம் உண்டாவதால் Sn^{++} முன்னிலையில் கருநிற பொட்டு தோன்றுகிறது. Hg^{++}-இன் பொட்டுச் சோதனையில் இவ்வினை முன்பே விவரிக்கப்பட்டுள்ளது. (மேலே 9-ஐ பார்).

டின்னினுடைய மற்றொரு சோதனை பின்வரும் வினையை அடிப் படையாகக் கொண்டுள்ளது. மிகையான $HgCl_2$ அமிலக் கரைசலில் $SnCl_2$-டன் பின்வருமாறு வினைப்படுகிறது :

---

* இவ்வினைப்பொருளைத் தயாரிக்க பூரித $Ag(NO_3)_2$ நீர்க் கரைசலுக்கு 2—3 சொட்டுகள் நைட்ரிக் அமிலத்தைச் சேர். போதுமான அளவு திண்ம $AgNO_3$-ஐ சேர்த்து 20% கரைசலை தயாரி. இவ்வினைப்பொருள் நிலைத் தன்மை குறைவாயுள்ளது. எனவே தேவைப்படும்போது தயாரிக்க வேண்டும்.

$$2HgCl_2+SnCl_2=\downarrow Hg_2Cl_2+SnCl_4$$

$HgCl_2$-டன் ஒப்பிடும்போது $SnCl_2$ மிகையாக இருந்தால் $HgCl_2$ மெர்க்குரி உலோகமாக ஒடுக்கமடைகிறது. காரக் கரைசலில் மிகச் சிறிய அளவு Sn^{++} அயனிகள் முன்னிலையில் மெர்க்குரி உலோகமாக ஒடுக்கமடைகிறது. இவ்வினைக்கு தேவைப்படும் காரத்தன்மையை அனிலீன், $C_6H_5NH_2$ போன்ற வீரியமற்ற காரம் கூட அளிக்கிறது. இதனால் Sn^{++}-ஐ Sb^{++++} அயனிகளிலிருந்து பிரித்தறிய முடிகிறது. Hg^{++}-ஐ Sb^{++++} அயனிகள் வீரியமிக்க காரங்களின் முன்னிலையில் மெர்க்குரி உலோகமாக ஒடுக்கச் செய்கின்றன, ஆனால் அனிலீன் முன்னிலையில் ஒடுக்குவதில்லை.

சோதனையின் செய்முறை பின்வருமாறு:

(அ) ஒரு துண்டு காகிதத்தை $HgCl_2$ கரைசலில் அமுக்கி உலர்த்து.

(ஆ) ஒரு சொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலை (மிகவும் அமிலமாக அல்ல) இத்தாள் மீது வைத்து ஒரு சொட்டு அனிலீனை சேர்க்கவும். Sn^{++} முன்னிலையில் மெர்க்குரி உலோகம் கறுப்பு பொட்டாகத் தோன்றுகிறது. இச்சோதனை மிகவும் நுட்பத் தன்மை வாய்ந்தது, மற்ற எந்த அயனிகளின் முன்னிலையிலும் Sn^{++}-ஐ கண்டறிய இதைப் பயன்படுத்தலாம்.

இச்சோதனைகள் Sn^{++} அயனிகளின் ஒடுக்கம் செய்யும் தன்மையை அடிப்படையாகக் கொண்டவை. எனவே டின் Sn^{++++}-ஆக இருந்தால் இதை முதலில் பின்வருமாறு Sn^{++}-ஆக ஒடுக்கம் செய்யவேண்டும். கண்ணாடி சிற்றகலில் ஒருசொட்டு அறியவேண்டிய கரைசலுக்கு 2–3 சொட்டுகள் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை சேர்த்து ஒரு சிறு மக்னீசியம துண்டை வை. பின்வரும் வினை நிகழ்கிறது.

$$Sn^{++++}+Mg=Sn^{++}+Mg^{++}$$

கரைசல் மிகவும் அதிகமான அமிலத் தன்மையுடனில்லையென்றால் உலோக டின் உண்டாகும் வரை ஒடுக்கம் நிகழலாம். டின் சாம்பல் நிற பஞ்சு போன்ற பொருளாக படிகிறது. இது நிகழ்ந்தால் இன்னும் 2—3 சொட்டுகள் HCl-ஐ சேர். அப்போது டின் துரிதமாக கரைகிறது. மேலே விவரிக்கப்பட்டுள்ளது போல் கரைசலை சோதனை செய்.

15. Sb^{+++}-க்குச் சோதனைகள்: ஒரு டின் தகட்டின்மீது 2—3 சொட்டுகள் அறியவேண்டிய கரைசலை (அமிலம்) சிறிது நேரம் வைத்திரு. ஆண்டிமனி அயனிகளின் முன்னிலையில் ஆண்டிமனி உலோகம் கறுப்பு அல்லது பழுப்பு நிறப் பொட்டாக தோன்றுகிறது. Bi^{+++}, Ag^{+}, Pb^{++} போன்ற பல எதிர் அயனிகள் குறுக்கிடுகின்றன. மின்னழுத்த வரிசையில் டின்னுக்கு வலது பக்கம் இவைகள் இருப்பதால் தனி உலோகங்களாக ஒடுக்கமடைகின்றன.

ஒரு தாளின்மீது ஒரு சொட்டு $SbCl_3$ கரைசலை வைத்து சோடியம் பாஸ்போமாலிப்டேட் கரைசலுடன் வினைப்படுத்தி Sb^{+++} அயனியை கண்டறியலாம்; Mo^{VI} குறைந்த இணைதிறன்கள் உள்ள சேர்மங்களாக ஒடுக்கமடையும்போது நீல நிறம் தோன்றுகிறது.

Sn^{++} அயனியும் இது போன்ற நிறத்தை கொடுக்கிறது. இருப்பினும் தனுனைவ் கருக்குப் படி Sn^{++} முன்னிலையில் (மற்ற எல்லா எதிர்அயனிகள் முன்னிலையில்) பின்வரும் செய்முறையால் ஆண்டிமனியை கண்டறிய இச்சோதனையைப் பயன்படுத்தலாம். ஒரு துண்டு காகிதத்தில் ஒரு சொட்டு அடர் அம்மோனியாவை வைக்கவும். இத்துடன் அறியவேண்டிய கரைசலையும் மற்றொரு சொட்டு அம்மோனியாவையும் சேர். பொட்டின் நடுவில் $Sn(OH)_2$, $Sn(OH)_4$, $Sb(OH)_3$ மேலும் மற்ற ஹைட்ராக்சைடுகள் வீழ்படிவடைகின்றன. அடர் அசிட்டிக் அமிலத்தை கொண்ட தந்துகிக் குழாயின் முனையால் இதன் மேல் அழுத்து. அசிட்டிக் அமிலத்தில் $Sn(OH)_2$ கரைகிறது, Sn^{++} அயனிகள் விளிம்பிற்கு ஒதுங்குகின்றன. $HgCl_2$ கரைசலைக் கொண்ட தந்துகியால் இப்போது வீழ்படிவை தொடு; பொட்டின் நடுவில் இன்னும் இருக்கும் Sn^{++} அயனிகள் Hg^{++} அயனிகளால் Sn^{++++}-ஆக ஏற்றமடைகின்றன. ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் உள்ள தந்துகியால் பொட்டின் குறுக்கே (மையத்தை அடக்குவதில் கவனம் செலுத்தவும்) வரை. அதே கோட்டின் மேல் சோடியம் பாஸ்போமாலிப்டேட் கரைசல் உள்ள தந்துகியை இழு. Sb^{+++} முன்னிலையில் பொட்டின் மையம் நீலமாகிறது. கரைசலில் Sn^{++} அயனிகள் இருந்தால் பொட்டின் வெளிவட்டத்தில் இரண்டு நீல நிற கோடுகள் தோன்றும். எனவே மையப் பொட்டிற்கும் இந்த கோடுகளுக்கும் இடையே நிறமற்ற பகுதி இருக்கவேண்டும். மையத்திலிருந்து Sn^{++} அயனிகள் முழுவதும் நீக்கப்பட்டுவிட்டன என்பதை இது காட்டுகிறது.

பிற்சேர்க்கை

I. பண்பறி பகுப்பாய்வில் பயன்படும் வினைப்பொருள்கள்

வாணிபத்தின் பின்வரும் ஐந்து தரங்களில் தூய்மையான வினைப்பொருள்கள் விற்கப்படுகின்றன: (1) தொழில் துறை தரப்; (2) தூய்மைப் படுத்தியது; (3) தூய்மையானது; (4) பகுப்பாய்விற்கு தூய்மையானது; (AR); வேதித் தூய்மையானது (CR). வேதித் தூய்மையான வினைப் பொருள்கள் மிகக் குறைந்த மாசுகளை கொண்டது. தூய்மையானதும், A.R வினைப்பொருள் களும் பெரும்பாலான பகுப்பாய்வு பணிகளில் பயன்படுகின்றன, ஆனால் சில தறுவாய்களில் C.R வினைப்பொருள்கள்தான் தகுந்த வைகளாய் உள்ளன.

பண்பறி பகுப்பாய்வில் பயன்படும் வினைப்பொருள்களும் கரைசல்களும் கீழே பட்டியலாக தரப்பட்டுள்ளன. அவைகள் தயாரிப்பதை பற்றிய குறிப்புகளும் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

அ அமிலக் கரைசல்கள்

பெயரும் வாய்பாடும்	20°-இல் அடர்த்தி	நார்மாலிட்டி (தோராயம்)	எடை இயைபு %	தயாரித்தல்
கனிம அமிலங்கள்				
ஹைட்ரோகுளோரிக்				
அடர்	1.19	12	37.23	
நீர்த்த	—	2	7.15	836 மி.லி. நீரை 167 மி.லி. HCl-டன் (ஒ.அ. 1.19) கலக்கு.
நைட்ரிக்				
அடர்	1.42	16	69.80	
நீர்த்த	1.2	6	32.36	அடர் HNO_3-ஐ (ஒ.அ. 1.42) சம கன அளவு வாலேவடி நீருடன் கலக்கு.
சல்பூரிக்				
அடர்	1·84	36	95.60	
நீர்த்த	—	2	9.25	55 மி.லி. H_2SO_4-ஐ (ஒ.அ 1.84) 945 மி.லி. நீருக்கு சிறிது சிறிதாக சேர்த்து நன்கு கலக்கு.

தொடர்ச்சி

பெயரும் வாய்பாடும்	20°-இல் அடர்த்தி	நார்மாலிட்டி (தோராயம்)	எடை இயைபு %	தயாரித்தல்
		கரிம அமிலங்கள்		
அசிட்டிக் CH_3COOH				
அடர்	1.05	17	99.5	
நீர்த்த	—	2	12.10	116 மி.லி. அடர் அசிட்டிக் அமிலத்தை 884 மி.லி. நீருடன் கலக்கு.
டார்ட்டாரிக் $H_2C_4H_4O_6$	—	2	—	150 கி. டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை சிறிது நீரில் கரைத்து 1 லிட்டராக விளாவு.

(ஆ) காரக் கரைசல்கள்

பெயரும் வாய்பாடும்	நார்மாலிட்டி தோராயமாக	தயாரித்தல்
அம்மோனியா, NH_4OH அடர் (25-27% NH_3, ஒ. அ. 0.9)	13	
நீர்த்த அம்மோனியா	2	133 மி.லி. அடர் அம்மோனியாவை ஒ. அ 0.9 687 மி. லி. நீருடன் கலக்கு.
பெரைட்டா நீர், $Ba(OH)_2$	0.4	பூரிதக் கரைசல் [ஒரு லிட்டரில் 63 கி. $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ உள்ளது]
எரிபொட்டாஷ், KOH	2	112 கி KOH-ஐ நீரில் கரைத்து ஒரு லிட்டராக விளாவு.
எரிசோடா அடர்	6	250 கி. NaOH ஐ நீரில் கரைத்து ஒரு லிட்டராக விளாவு.
எரிசோடா நீர்த்த	2	80 கி. NaOH-ஐ நீரில் கரைத்து ஒரு லிட்டராக விளாவு.
சுண்ணாம்பு நீர், $Ca(OH)_2$	0·05	பூரிதக் கரைசல் 1·3 கி. CaO-ஐ ஒரு லிட்டரில் கொண்டுள்ளது.

பெயரும் வாய்பாடும்	நார்மாலிட்டி தோராயமாக	தயாரித்தல்
அம்மோனியம் சல்பைடு $(NH_4)_2S$	6	200 மி. லி அடர் NH_4OH மூலம் H_2S-ஐ (மேலும் கரையாதவரை) செலுத்து. மேலும் 200 மி. லி அடர் NH_4OH-ஐ சேர்த்து ஒரு லிட்டருக்கு விளாவு.
அம்மோனியம் தயோசயனேட் NH_4CN	0.5	38 கி உப்பை நீரில் கரைத்து ஒரு லிட்டராக விளாவு.
அம்மோனியம் தயோசயனேட் NH_4CNS (Co^{++}-க்கு சோதனை செய்ய)	—	வாணிப தர உப்பின் பூரித நீர்க் கரைசல்.

(ஈ) மற்ற உப்புகளின் கரைசல்கள்

பெயரும் வாய்பாடும்	மூலக்கூறு எடை	செறிவு		குறிப்புகள்
		N	கி/லிட்டர்*	
அலுமினியம் குளோரைடு, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	241.4	0.5	40.2	
ஆண்டிமனி (III) குளோரைடு, $SbCl_3$	228.1	0.5	38.0	HCl-இல் கரை (1:1)
பேரியம் குளோரைடு, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	244.3	0.5	61.1	
பிஸ்மத் நைட்ரேட், $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	485.1	0.5	80.6	HNO_3 முன்னிலையில் கரை
கேட்மியம் நைட்ரேட், $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	308.5	0.5	77.1	
கால்சியம் நைட்ரேட், $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	236.2	0.5	59.0	

* இப்பகுதியில் குறிப்பிடப்பட்டுள்ள அளவு உப்பை (கிராம்களில்) சிறிது நீரில் கரைத்து 1 லிட்டருக்கு விளாவு.

தொடர்ச்சி

பெயரும் வாய்பாடும்	மூலக் கூறு எடை	செறிவு N	செறிவு கி/லிட்டர்	குறிப்புகள்
கால்சியம் சல்பேட், $CaSO_4 . 2H_2O$	172.2	0.03	2	பூரிதக் கரைசல்
குரோமியம் (III) குளோரைடு, $CrCl_3 . 6H_2O$	266.5	0.5	44.4	
கோபால்ட் நைட்ரேட், $Co(NO_3)_2 . 6H_2O$	291.1	0.5	72.8	
காப்பர் நைட்ரேட், $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$	241.6	0.5	60.4	
ஃபெரிக் குளோரைடு, $FeCl_3 . 6H_2O$	270.3	0.5	45.0	
லெட் அசிட்டேட், $(CH_3COO)_2 Pb . 3H_2O$	379.3	0.5	95.0	
லெட் நைட்ரேட், $Pb(NO_3)_2$	331.2	0.5	82.8	
மக்னீசியம் குளோரைடு, $MgCl_2 . 6H_2O$	203.3	0.5	50.8	
மாங்கனீஸ் நைட்ரேட், $Mn(NO_3)_2 . 6H_2O$	287.0	0.5	71.7	
மெர்க்குரிக் குளோரைடு, $HgCl_2$	271.5	0.2	27.2	
மெர்க்குரஸ் நைட்ரேட், $Hg_2(NO_3)_2 . 2H_2O$	561.3	0.2	56.1	
நிக்கல் நைட்ரேட், $Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$	290.8	0.5	72.7	
பொட்டாசியம் புரோமைடு, KBr	119.0	0.5	59.5	
பொட்டாசியம் குளோரைடு, KCl	74.6	0.5	37.3	
பொட்டாசியம் குரோமேட், K_2CrO_4	194.2	0.5	48.5	
பொட்டாசியம் டைகுரோமேட், $K_2Cr_2O_7$	294.2	1.5	73.8	
பொட்டாசியம் ஃபெரிசயனைடு $K_3Fe(CN)_6$	328.2	1	109.7	
பொட்டாசியம் ஃபெரோசயனைடு, $K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$	422.4	1	105.6	
பொட்டாசியம் அயோடைடு KI	166.0	0.5	83.0	

பெயரும் வாய்பாடும்	மூலக் கூறு எடை	செறிவு		குறிப்புகள்
		N	கி/லிட்டர்	
பொட்டாசியம் நைட்ரேட், KNO_3	101.1	0.5	50.5	
பொட்டாசியம் நைட்ரேட், KNO_2	85.1	0.5	42.5	
பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட், $KMnO_4$	158.0	0.5	15.8	
சில்வர் நைட்ரேட், $AgNO_3$	169.9	0.1	17.0	
சோடியம் அசிட்டேட், CH_3COONa	136.1	1	136.1	
சோடியம் ஆர்சினேட், Na_3AsO_3	191.9	0.5	32.0	
சோடியம் கார்பனேட், Na_2CO_3	106.0	0.5	26.5	
,, ,,	106.0	3.0	159.0	
சோடியம் குளோரைடு, NaCl	58.5	0.5	29.3	
சோடியம் ஹைட்ரஜன், ஆர்செனேட், $Na_2HAsO_4 . 12H_2O$	402.2	0.5	67.0	
சோடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட், $Na_2HPO_4 . 12H_2O$	358.2	0.5	59.7	
சோடியம் ஹைட்ரஜன் டார்ட்ரேட், $NaHC_4H_4O_6$	172.1	1	172.1	
சோடியம் நைட்ரேட், $NaNO_3$	85.0	0.5	42.5	
சோடியம் நைட்ரைட், $NaNO_2$	69.0	0.5	34.5	
சோடியம் சல்பேட், $Na_2SO_4 . 10H_2O$	322.2	0.5	85.6	
சோடியம் சல்பைட், $Na_2SO_3 . 7H_2O$	252.2	0.5	63.0	
சோடியம் டெட்ரபோரேட், $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$ பூரிதக் கரைசல்	381.4	0.14	26.5	
சோடியம் தயோசல்பேட், $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$	248.2	0.5	62.0	

பெயரும் வாய்பாடும்	மூலக் கூறு எடை	செறிவு		குறிப்புகள்
		N	கி/லிட்டர்	
ஸ்டேன்னிக் குளோரைடு, $SnCl_4 . 5H_2O$	350.6	0.5	43.8	
ஸ்டேன்னஸ் குளோரைடு, $SnCl_2 . 2H_2O$	225.6	0·5	56.4	HCl முன்னிலையில் கரைக்கப்பட்டது.
ஸ்டிரான்ஷியம் நைட்ரேட், $Sr(NO_3)_2$	211.6	0.5	52.9	
சிங்க் நைட்ரேட், $Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$	297.5	0.5	74.4	

(உ) சிறப்பு வினைப்பொருள்கள்

வினைப்பொருளின் பெயர்	தயாரித்தல்
அலிசரின்	95% ஆல்கஹாலில் பூரிதக் கரைசல்.
அலுமினன்	1 கி பொருளை 1 லிட்டர் நீரில் கரை.
அம்மோனியா கலந்த $AgNO_3$ கரைசல் (Cl^- சோதனைக்கு)	1.7 கி $AgNO_3$, 25 கி KNO_3, 17 மி. லி. அடர் NH_4OH-ஐ நீரில் கரை. ஒரு லிட்டருக்கு விளாவு.
அம்மோனியம் மாலிப்டேட் வினைப்பொருள்	150 கி வாணிப தர அம்மோனியம் மாலிப்டேட்டை 1 லிட்டர் வாலைவடி நீரில் கரைத்து 1 லிட்டர் HNO_3-க்கு ஊற்று. (HNO_3 ஒ. அ. 1·2 அமிலத்தைக் கரைசலுக்கு ஊற்றக்கூடாது). வெண்மை நிற மாலிப்டிக் அமிலம் வீழ்படிவடைந்து பின்னர். கரைகிறது. 48 மணி நேரம் வைத்திருந்து ஏதாவது வீழ்படிவு தோன்றியிருந்தால் தெளிய வைத்து இறுக்கவும்.
அம்மோனியம் டெட்ர தயோசயனோ மெர்குரேட்	8 கி. $HgCl_2$, 9 கி. NH_4CNS-ஐ 100 மி. லி. நீரில் கரைக்கவும்.
அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு	சம கன அளவு அனிலீனையும் அடர் HCl-ஐயும் (ஒ அ. 1.19) கலக்க.
பென்சிடீன்	30% அசிட்டிக் அமிலத்தில் பூரிதக் கரைசல்.

வினைப்பொருள் பெயர்	தயாரித்தல்
புரோமின் நீர்	பூரித புரோமின் நீர்க் கரைசல்.
குரோமோ டுரோப்பிக் அமிலம்	5% நீர்க்கரைசல்.
கோபால்ட் குளோரைடு (Zn^{++} சோதனைக்கு)	0 02% கரைசல் 0.5N HCl-இல்.
டைமெத்தில் கிளையாக்சைம் (சுகேவ் வினைப் பொருள்)	10 கி. பொருளை 1 லிட்டர் 95% ஆல்கஹாலில் கரைக்கவும் (அம்மோனியா சேர்ந்த 1% டைமெத்தில் கிளையாக்சைம் கரைசலையும் பயன்படுத்தலாம்)
டைபெனில் அமைன்	1 கி. பொருளை 100 மி லி அடர் H_2SO_4-இல் (ஒ. அ 1.84) கரை.
டைபெனில் கார்பசைடு	1 கி. பொருளை 100 மி.லி 95%ஆல்கஹாலில் கரை.
டைபிக்ரைல் அமைன்	10 கி. பொருளை 100 மி.லி 1N Na_2CO_3-டன் கொதிநிலைக்கு சூடு செய்து 1 லிட்டருக்கு விளாவு. குளிர்வித்து வடிகட்டு.
டைத்திசோன்	0 01 கி. பொருளை 100 மி.லி CCl_4 அல்லது $CHCl_3$-இல் கரை.
ஃபுச்சின்	0.1% நீர்க் கரைசல்.
ஃபார்மேட் தாங்கல் கலவை	100 மி.லி அடர் (23N) ஃபார்மிக் அமிலத்தையும் 3.2 மி லி அடர் (13N) NH_4OH-உம் கலக்கு.
கிளிசரால் (கிளிசரின்)	கிளிசரினை சம கனஅளவு நீருடன் கலக்கு.
ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு (3% கரைசல்)	10 மி லி 30% H_2O_2-ஐ 100 மி.லி நீருடன் விளாவு.
ஹைட்ராக்சிகுயுனொலின்	2.5 பொருளை 100 மி.லி 6% அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரை.
ஹைட்ராக்சிகுயுனொலினும் பொட்டாசியம் அயோடைடும் (Bi,Sb-க்கு வினைப் பொருள்)	2 கி. ஹைட்ராக்சிகுயுனொலினை 4 மி. லி 12N ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து 80 மி லி. நீர் 4 கி. பொட்டாசியம் அயோடைடை சேர்த்து 100 மி.லி -ஆக விளாவு.
அயோடின் நீர்	1.3 அயோடின் 3 கி. KI-ஐ குறைந்தபட்சம் நீரில் கரைத்து நீருடன் 1 லிட்டராக விளாவு.
லேந்தனம் நைட்ரேட்	50 கி. உப்பை 1 லிட்டர் நீரில் கரை.
மக்னீசியா கலவை, $MgCl_2 + NH_4Cl + NH_4OH$	100 கி. $MgCl_2$ 6 H_2O ஐயும் 100 கி. NH_4Cl-ஐயும நீரில் கரைத்து 50 மி.லி அடர் NH_4OH-ஐ சேர். நீருடன் விளாவி 1 லிட்டராக்கு.

வினைப்பொருள் பெயர்	தயாரித்தல்
மாங்கனீஸ் குளோரைடு	அடர் HCl-இல் (ஒ. அ. 1-19) $MnCl_2$ $4H_2O$-இன் பூரிதக் கரைசல்
மாலிப்டேட்-டார்ட்ரேட் வினைப்பொருள் (PO_4^{---}-க்கு)	5 கி. வாணிப தர அம்மோனியம் மாலிப்டேட்டை 100 மி. லி. குளிர்ந்த நீரில் கரைத்து 35 மி.லி HNO_3-ஐ (ஒ.அ. 1.2) சேர். இக் கரைசலில் 20 கி. டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை கரைக்கவும்.
மோரின்	20% ஆல்கஹாலில் பூரிதக் கரைசல்.
α-நாப்தைல் அமைன்	0.3 கி. α-நாப்தைல் அமைனை 20 மி. லி. நீருடன் கொதிக்க வை; நிறமற்ற கரைசலுக்கு 150 மி. லி. 2N CH_3COOH-ஐ சேர்.
நெஸ்லர் வினைப்பொருள்	115 கி HgI_2, 80 கி. KI-ஐ போதுமான அளவு நீரில் கரை, 500 மி லி ஆக்கு. 500 மி. லி. ON NaOH-ஐ சேர்த்து வைத்திருக்கும்போது தோன்றும் வீழ்படிவிலிருந்து கரைசலை தெளியவைத்து இறுத்துப் பிரிக்கவும். இருட்டறையில் இக் கரைசலைப் பாதுகாக்கவும்.
P-நைட்ரோபென்சீன்-அஸோ-ரிசார்சினல்	0.001 கி.பொருளை 100 மி.லி. 2N NaOH-இல் கரை.
α-நைட்ரசோ-β-நாப்தால் (இலின்ஸ்கி வினைப் பொருள்)	1 கி. வினைப்பொருளை 20 மி.லி. நீருடன் சூடு செய்து கரை. 1 மி. லி. 2N NaOH-ஐ சேர்த்து வடிகட்டு. தெளிவான வடிநீரை 200 மி.லி.-ஆக விளாவு.
பாஸ்போமாலிப்டிக் அமிலம்	5% நீர்க் கரைசல்.
பொட்டாசியம் டைஹைட்ரஜன் ஆன்டிமனேட்	22 கி. KH_2SbO_4-ஐ 1 லிட்டர் நீருடன் சூடு செய்து கரை. உப்பு முழுவதையும் கரைக்க 3–5 நிமிடங்கள் கொதிக்க வை. கரைசலை துரிதமாக குளிர்வித்து 35 மி. லி. 6N KOH-ஐ சேர். ஓரிரவு வைத்திருந்து வடிகட்டு.
K^+-இன் வினைப்பொருள் $Na_2PbCu(NO_2)_6$	பொட்டாசியம் உப்புகளற்ற 2 கி. $NaNO_2$, 0.9 கி. $Cu(CH_3COO)_2$ H_2O, 1.6 கி. $Pb(CH_3COOH)_2$ $3H_2O$-ஐ 0.2 மி லி. 30% CH_3COOH-ஆல் அமிலப்படுத்திய 15 மி.லி. வாலைவடி நீரில் கரைக்கவும். இக் கரைசலை அடிக்கடி புதுப்பிக்கவேண்டும்.
ரோடமைன் B	0.01 கி பொருளை 100 மி.லி. நீரில் கரை.

வினைப்பொருள் பெயர்	தயாரித்தல்
சோடியம் கோபால்டி நைட்ரைட்	21 கி C.P $NaNO_2$, 29கி $Co(NO_3)_2\ 6H_2O$-ஐ 50 மி.லி. வாலைவடி நீரில் கரைத்து 1 மி.லி. 80% CH_3COOH-ஆல் அமிலப்படுத்து. குறைந்தபட்சம் 24மணி நேரம் வைத்திரு. வடிகட்டி 100 மி.லி.-ஆக நீருடன் விளாவு.
சோடியம் நைட்ரோ புருசைடு	3 கி பொருளை 100 மி.லி. நீரில் கரை.
சோடியம் சல்பைடு (எதிர் அயனி தொகுதி V-இன் தொகுதி வினைப்பொருள்)	480 கி Na_2S, IH_2O, 40 கி NaOH-ஐ ஒரு லிட்டர் நீரில் கரை.
சோடியம் டங்ஸ்டேட்	50 கி டங்ஸ்டிக் அமிலத்தை 200 மி. லி. 2N NaOH-டன் கொதிநிலைக்கு சூடு செய். கரைந்தபோது 1·5 லிட்டராக விளாவு.
சோடியம் வனடேட்	100 கி. அம்மோனியம் வனடேட்டை, NH_4VO_3 200 மி. லி. 2N NaOH-டன் கொதிக்க வைத்து குளிர்வித்து நீருடன் 7 லிட்டராக விளாவு.
ஸ்டார்ச் கரைசல்	1 ஸ்டார்ச்சை சிறிது குளிர்ந்த நீருடன் பிசைந்து பசையாக்கு. 100 மிலி. கொதி நீருக்கு இப்பசையை ஊற்று. சில நிமிடங்கள் கொதிக்கவைத்து குளிர்விக்கவும்.
சல்பனலிக் அமிலம்	0.5 கி பொருளை 150 மி. லி. 2N அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைக்கவும்.
டைட்டேனியம் (IV) சல்பேட்	10 கி TiO_2-ஐ 60 கி. $KHSO_4$-டன் உருக்கு. உருக்கியதை குளிர்வித்து அடர் H_2SO_4-ஐ (ஒ. அ. 1.84) அதன் மேல் ஊற்று. நீரில் கரை. கரைசலை 2 லிட்டர்களாக விளாவு.
யுரனைல் அசிட்டேட்	30% CH_3COOH-இல் பூரிதக் கரைசல்.
சிங்க் யுரனைல் அசிட்டேட்	(அ) 10 கி யுரனைல் அசிட்டேட் $UO_2(CH_3COO)_2.2H_2O$, 6 கி 30% அசிட்டிக் அமிலத்தை 50 மி.லி. வாலைவடி நீரில் கரை.
	(ஆ) 30 கி. சிங்க் அசிட்டேட் $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, 3 கி 30% அசிட்டிக் அமிலத்தை 50 மி.லி. வாலைவடி நீரில் கரை. இரண்டு கரைசல்களையும் கலந்து ஓரிரவு வைத்திருந்து தோன்றும் வீழ்படிவிலிருந்து கரைசலை தெளிய வைத்து இறுக்க வேண்டும்.
ஜிர்க்கொனைல் நைட்ரேட் (F^--இன் வினைப்பொருள்)	0.1 கி பொருளை 20 மி.லி. அடர் HCl-இல் கரைத்து 100 மி.லி.-ஆக விளாவு.

II நீர்க் கரைசல்களில் 18°*-இல் காரங்கள், அமிலங்கள், உப்புகளின் பிரிகை விதம்

மின்பகுளி	வாய்பாடு	பிரிகை விதம்% 1N கரைசல் களில	0.1 N கரைசல் களில்
		1 அமிலங்கள்	
நைட்டிரிக்	HNO_3	82	92
ஹைட்ரோ குளோரிக்	HCl	78	91
ஹைட்ரோ புரோமிக்	HBr	—	90
ஹைட்ர அயோடிக்	HI	—	90
சல்பூரிக்	H_2SO_4	51	58**
ஆச்சாலிக்	$H_2C_2O_4$	—	31
பாஸ்பாரிக்	H_3PO_4	—	26
சல்பூரஸ்	H_2SO_3	—	20
ஹைட்ரோஃபுளூரிக்	HF	—	15
டார்ட்டாரிக்	$H_2C_4H_4O_6$	—	13
அசிட்டிக்	CH_3COOH	0.4	1.3
கார்போனிக்	H_2CO_3	—	0.17
ஹைட்ரஜன் சல்பைடு	H_2S	—	0.07
போரிக்	H_3BO_3	—	0.01
ஹைட்ரோசயனிக்	HCN	—	0.007
		2 காரங்கள்	
எரி பொட்டாஷ்	KOH	77	89
எரி சோடா	$NaOH$	73	84
அம்மோனியா	NH_4OH	0.4	1.3
		3 உப்புகள்	
Me^+A^- வகை; எ. கா. KCl, $NaNO_3$	—	—***	86
$Me_2^+A^{--}$ அல்லது $Me^{++}A_2^-$; எ. கா.; K_2SO_4, $BaCl_2$	—	—	73
$Me_3^+A^{---}$ அல்லது $Me^{+++}A_3^-$; எ. கா.; $K_3[Fe(CN)_6]$ $AlCl_3$	—	—	65
$Me^{++}A^{--}$ வகை; எ. கா., $CuSO_4$	—	—	40

* மிகு அளவு மின் பகுளிகளுக்கு தரப்பட்டுள்ள மதிப்புகள் கடத்துத் திறன் புள்ளி விவரங்களிலிருந்து கண்டறியப்பட்ட வெளிப்படையான பிரிகை விதங்கள் ஆகும்.

** இரு காரத்துவ பல காரத்துவ அமிலங்களின் மதிப்புகள் முதல் பிரிகை படியை குறிப்பவை.

*** ஒரே வகை உப்புகளின் 1N கரைசல்களுடைய வெளிப்படையான பிரிகை விதங்கள் கணிசமான அளவு வேறுபட்டுள்ளன. எனவே இவைகள் அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. சில உப்புகளுக்கான மதிப்புகள்: KCl, 75%; NaCl, 67%; CH_3COONa, 53%; Na_2SO_4, 45%; முதலியன.

III சில குறையளவு மின்பகுளிகளின் பிரிகை மாறிலிகளும் அடுக்குகளும் (PK)

மின்பகுளி	பிரிகை மாறிலி K	pK=—log K
அமிலங்கள்—கனிம		
ஆர்செனிக், H_3AsO_4		
1-வது படி	5.62×10^{-3}	2.25
2-வது படி	1.70×10^{-7}	6.77
3-வது படி	2.95×10^{-12}	11.53
ஆர்சினியஸ், H_3AsO_3		
1-வது படி	5.8×10^{-10}	9.25
2-வது படி	3×10^{-14}	13.52
போரிக், H_3BO_3 1-வது படி	5.70×10^{-10}	9.24
கார்போனிக் H_2CO_3 1-வது படி	4.31×10^{-7}	6.37
2-வது படி	5.61×10^{-11}	10.25
குரோமிக், H_2CrO_4 1-வது படி	1.8×10^{-1}	0.75
2-வது படி	3.2×10^{-7}	6.50
ஹைட்ரோசயனிக், HCN	7.2×10^{-10}	9.14
ஹைட்ரோஃபுளூரிக், H_2F_2	7.4×10^{-4}	3.13
ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு, H_2O_2	2.4×10^{-12}	11.62
ஹைட்ரஜன் சல்பைடு, H_2S		
1-வது படி	5.7×10^{-8}	7.24
2-வது படி	1.2×10^{-15}	14 92
அயோடிக், HIO_3	1.67×10^{-1}	0.78
நைட்ரஸ், HNO_2	4×10^{-4}	3.40
ஆர்த்தோபாஸ்பாரிக், H_3PO_4		
1-வது படி	7.51×10^{-3}	2 12
2-வது படி	6.23×10^{-8}	7 21
3-வது படி	2.2×10^{-13}	12.67
சல்பூரஸ் அமிலம், H_2SO_3		
1-வது படி	1.30×10^{-2}	1.89
2-வது படி	5×10^{-6}	5 30
நீர், H_2O	1.8×10^{-16}	15.74
கரிம அமிலங்கள்		
அசிட்டிக், CH_3COOH	1.86×10^{-5}	4.73
சிட்ரிக், $H_3C_6H_5O_7$		
1-வது படி	8.4×10^{-4}	3.08
2-வது படி	1.8×10^{-5}	4.74
3-வது படி	4.8×10^{-6}	5.40

தொடர்ச்சி

மின்பகுளி	பிரிகை மாறிலி K	pK=—log
கரிம அமிலம்		
ஃபார்மிக், HCOOH	1.77×10^{-4}	3.75
ஆக்சாலிக், $H_2C_2O_4$		
1-வது படி	5.9×10^{-2}	1.23
2-வது படி	6.4×10^{-5}	4.19
சக்சினிக் $H_2C_4H_4O_4$		
1-வது படி	6.9×10^{-5}	4.16
2-வது படி	2.5×10^{-6}	5.61
டார்ட்டாரிக், $H_2C_4H_4O_6$		
1-வது படி	1.04×10^{-3}	2.98
2-வது படி	4.55×10^{-5}	4.34
கனிம காரங்கள்		
அம்மோனியா, NH_4OH	1.79×10^{-5}	4.75
பேரியம் ஹைட்ராக்சைடு, $Ba(OH)_2$		
2-வது படி	2.3×10^{-1}	0.64
கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடு $Ca(OH)_2$ 2-வது படி	3×10^{-2}	1.50
லெட் ஹைட்ராக்சைடு, $Pb(OH)_2$		
1-வது படி	9.6×10^{-4}	3.02
2-வது படி	3×10^{-8}	7.52
நீர், H_2O	1.8×10^{-16}	15.74
கரிம காரங்கள்		
அனிலீன், $C_6H_5NH_2$	4.0×10^{-10}	9 40
பென்சிடீன், $(NH_2C_6H_4)_2$		
1-வது படி	9.3×10^{-10}	9.03
2-வது படி	$5\ 6 \times 10^{-11}$	10 25
எத்தில் அமைன், $C_2H_5NH_2$	5.6×10^{-4}	3 25
பிரிடீன், C_5H_5N	2.04×10^{-9}	8.09
குயுனோலின், C_9H_7N	1×10^{-9}	9.00

IV அறை வெப்ப நிலையில் சுமாராகக் கரையும் சில மின்பகுளிகளின் கரைதிறன்களும் கரைதிறன் பெருக்கங்களும்

மின்பகுளியின் வாய்பாடு	அயனிப் பெருக்கம்	எண்மான மதிப்புகள்	
		கரைதிறன் பெருக்கம் SP	கரைதிறன் மோல்/லிட்டர்
ஹைட்ராக்சைடுகள்			
AgOH	$[Ag^+]\times[OH^-]$	2×10^{-8}	1.4×10^{-4}
$Al(OH)_3$	$[Al^{+++}]\times[OH^-]^3$	1.9×10^{-33}	2.9×10^{-9}
$Cd(OH)_2$	$[Cd^{++}]\times[OH^-]^2$	1.2×10^{-14}	1.4×10^{-5}
$Cr(OH)_3$	$[Cr^{+++}]\times[OH]^{-3}$	5.4×10^{-31}	1.2×10^{-8}
$Cu(OH)_2$	$[Cu^{++}]\times[OH^-]^2$	5.6×10^{-20}	2.4×10^{-7}
$Fe(OH)_2$	$[Fe^{++}]\times[OH^-]^2$	4.8×10^{-16}	4.9×10^{-6}
$Fe(OH)_3$	$[Fe^{+++}]\times[OH^-]^3$	3.8×10^{-38}	1.9×10^{-10}
$Mg(OH)_2$	$[Mg^{++}]\times[OH^-]^2$	5×10^{-12}	1.1×10^{-4}
$Mn(OH)_2$	$[Mn^{++}]\times[OH^-]^2$	4×10^{-14}	2.1×10^{-5}
$Ni(OH)_2$	$[Ni^{++}]\times[OH^-]^2$	6.3×10^{-16}	5.4×10^{-6}
$Co(OH)_2$	$[Co^{++}]\times[OH^-]^2$	2.0×10^{-16}	3.7×10^{-6}
$Sb(OH)_3$	$[Sb^{+++}]\times[OH^-]^3$	4×10^{-42}	2×10^{-11}
$Sn(OH)_2$	$[Sn^{++}]\times[OH^-]^2$	5×10^{-26}	2.3×10^{-9}
$Zn(OH)_2$	$[Zn^{++}]\times[OH^-]^2$	1×10^{-17}	1.4 z 10^{-6}
சல்பைடுகள்			
Ag_2S	$[Ag^+]^2\times[S^{--}]$	1.6×10^{-49}	3.5×10^{-17}
Bi_2S_3	$[Bi^{+++}]^2\times[S^{--}]^3$	1.6×10^{-72}	1.7×10^{-15}
CdS	$[Cd^{++}]\times[S^{--}]$	3.6×10^{-29}	6×10^{-5}
$CoS\alpha$	$[Co^{++}]\times[S^{--}]$	7×10^{-23}	8.4×10^{-12}
$CoS\beta$	$[Co^{++}]\times[S^{--}]$	2×10^{-27}	4.5×10^{-14}
CuS	$[Cu^{++}]\times[S^{--}]$	8.5×10^{-45}	9.2×10^{-23}
Cu_2S	$[Cu^+]^2\times[S^{--}]$	2.6×10^{-49}	4.1×10^{-27}
FeS	$[Fe^{++}]\times[S^{--}]$	3.7×10^{-19}	6.1×10^{-10}
HgS	$[Hg^{++}]\times[S^{--}]$	4×10^{-53}	6.3×10^{-27}
MnS	$[Mn^{++}]\times[S^{--}]$	1.4×10^{-15}	3.7×10^{-8}
PbS	$[Pb^{++}]\times[S^{--}]$	1.1×10^{-29}	3.3×10^{-15}
SnS	$[Sn^{++}]\times[S^{--}]$	1.1×10^{-28}	1.0×10^{-14}
$NiS\alpha$	$[Ni^{++}]\times[S^{--}]$	$3.\times10^{-21}$	5.5×10^{-11}
NiSr	$[Ni^{++}]\times[S^{--}]$	2×10^{-28}	1.4×10^{-14}
ZnS	$[Zn^{++}]\times[S^{--}]$	1.2×10^{-23}	3.5×10^{-12}
குளோரைடுகள்			
AgCl	$[Ag^+]\times[Cl^-]$	1.6×10^{-10}	1.2×10^{-5}
Hg_2Cl_2	$[Hg_2^{++}]\times[Cl^-]^2$	1.1×10^{-18}	6.5×10^{-7}
$PbCl_2$	$[Pb^{++}]\times[Cl^-]^2$	2.4×10^{-4}	3.9×10^{-2}
புரோமைடுகள்			
AgBr	$[Ag^+]\ [Br^-]$	7.7×10^{-13}	8.8×10^{-7}
Hg_2Br_2	$[Hg_2^{++}]\ [Br^-]^2$	5.2×10^{-23}	2.8×10^{-8}
$PbBr_2$	$[Pb^{++}]\ [Br^-]^2$	7.4×10^{-5}	2.6×10^{-2}

மின்பகுளியின் வாய்பாடு	அயனிப் பெருக்கம்	எண்மான மதிப்புகள்	
		கரைதிறன் பெருக்கம் SP	கரைதிறன் மோல்/லிட்டர்
அயோடைடுகள்			
AgI	$[Ag^+]\times[I^-]$	$1\ 5\times10^{-16}$	$1\ 2\times10^{-8}$
Hg_2I_2	$[Hg_2^{++}]\times[I^-]^2$	$4\ 5\times10^{-29}$	2.2×10^{-10}
PbI_2	$[Pb^{++}]\times[I^-]^2$	$8\ 7\times10^{-9}$	1.3×10^{-3}
CuI	$[Cu^+]\times[I^-]$	1.1×10^{-12}	1.05×10^{-4}
சல்பேட்டுகள்			
Ag_2SO_4	$[Ag^+]^2\times[SO_4^{--}]$	7.7×10^{-5}	2.6×10^{-2}
$BaSO_4$	$[Ba^{++}]\times[SO_4^{--}]$	1.1×10^{-10}	$1\ 05\times10^{-5}$
$CaSO_4\times2H_2O$	$[Ca^{++}]\times[SO_4^{--}]$	$6\ 1\times10^{-5}$	$7\ 8\times10^{-3}$
$PbSO_4$	$[Pb^{++}]\times[SO_4^{--}]$	$2\ 2\times10^{-3}$	$1\ 5\times10^{-4}$
$SrSO_4$	$[Sr^{++}]\times[SO_4^{--}]$	2.8×10^{-7}	$5\ 3\times10^{-4}$
Hg_2SO_4	$[Hg_2^{++}]\times[SO_4^{--}]$	6.3×10^{-7}	7.9×10^{-4}
கார்பனேட்டுகள்			
Ag_2CO_3	$[Ag^+]^2\times[CO_3^{--}]$	$6\ 1\times10^{-12}$	$1\ 15\times10^{-4}$
$BaCO_3$	$[Ba^{++}]\times[CO_3^{--}]$	8×10^{-9}	8.9×10^{-5}
$CaCO_3$	$[Ca^{++}]\times[CO_3^{--}]$	$4\ 8\times10^{-9}$	6.9×10^{-5}
$MgCO_3$	$[Mg^{++}]\times[CO_3^{--}]$	1.0×10^{-9}	$3\ 2\times10^{-3}$
$SrCO_3$	$[Sr^{++}]\times[CO_3^{--}]$	1.6×10^{-9}	4×10^{-9}
$CdCO_3$	$[Cd^{++}]\times[CO_3^{--}]$	2.5×10^{-14}	1.5×10^{-7}
$PbCO_3$	$[Pb^{++}]\times[CO_3^{--}]$	1.5×10^{-13}	3.9×10^{-7}
ஆக்சலேட்டுகள்			
$BaC_2O_4\times2H_2O$	$[Ba^{++}]\times[C_2O_4^{--}]$	1.6×10^{-7}	4×10^{-4}
$CaC_2O_4\times H_2O$	$[Ca^{++}]\times[C_2O_4^{--}]$	$2\ 6\times10^{-9}$	5.1×10^{-5}
MgC_2O_4	$[Mg^{++}]\times[C_2O_4^{--}]$	$8\ 6\times10^{-5}$	$9\ 1\times10^{-3}$
PbC_2O_4	$[Pb^{++}]\times[C_2O_4^{--}]$	$3\ 2\times10^{-11}$	$5\ 6\times10^{-6}$
$SrC_2O_4\times H_2O$	$[Sr^{++}]\times[C_2O_4^{--}]$	5.6×10^{-8}	2.4×10^{-4}
ZnC_2O_4	$[Zn^{++}]\times[C_2O_4^{--}]$	7.5×10^{-9}	8.7×10^{-5}
குரோமேட்டுகள்			
Ag_2CrO_4	$[Ag^+]^2\times[CrO_4^{--}]$	9×10^{-12}	$1\ 3\times10^{-4}$
$BaCrO_4$	$[Ba^{++}]\times[CrO_4^{--}]$	2.4×10^{-10}	$1\ 5\times10^{-5}$
$PbCrO_4$	$[Pb^{++}]\times[CrO_4^{--}]$	1.8×10^{-14}	$1\ 3\times10^{-7}$
$SrCrO_4$	$[Sr^{++}]\times[CrO_4^{--}]$	3.5×10^{-5}	5.4×10^{-3}
பாஸ்பேட்டுகள்			
Ag_3PO_4	$[Ag^+]^3\times[PO_4^{---}]$	1.8×10^{-18}	$1\ 6\times10^{-5}$
$MgNH_4PO_4$	$[Mg^{++}]\times[NH_4]\times[PO_4^{---}]$	2.5×10^{-13}	6.3×10^{-5}
$Pb_3(PO_4)_2$	$[Pb^{++}]^3\times[PO_4^{---}]^2$	1.5×10^{-32}	$1\ 7\times10^{-7}$

மின்பகுளியின் வாய்பாடு	அயனிப்பெருக்கம்	எண்மான மதிப்புகள்	
		கரைதிறன் பெருக்கம் Sp	கரைதிறன் (மோல்/லிட்டர்)
பல்வேறு அமிலங்களின் உப்புகள்			
$AgBrO_3$	$[Ag^+]\times[BrO_3^-]$	5.8×10^{-5}	7.6×10^{-3}
$AgCNS$	$[Ag^+]\times[CNS^-]$	1.16×10^{-12}	1.1×10^{-6}
பல்வேறு அமிலங்களின் உப்புகள்			
$Ag_4[Fe(CN)_6]$	$[Ag^+]^4\times[Fe(CN)_6^{====}]$	1.5×10^{-41}	2.2×10^{-9}
$Ag_3[Fe(CN)_6]$	$[Ag^+]^3\times[Fe(CN)_6^{---}]$	9.8×10^{-26}	2.4×10^{-7}
Ag_3AsO_3	$[Ag^+]^3\times[AsO_3^{---}]$	4.5×10^{-19}	1.1×10^{-5}
Ag_3AsO_4	$[Ag^+]^3\times[AsO_4^{---}]$	1.0×10^{-19}	7.8×10^{-6}
CaF_2	$[Ca^{++}]\times[F^-]^2$	4.0×10^{-11}	2.1×10^{-4}
$KHC_4H_4O_6$	$[K^+]\times[HC_4H_4O_6^-]$	3.0×10^{-4}	1.7×10^{-2}

V சில அணைவுகளின் நிலையில்லாமை மாறிலிகள்

அணைவின் மைய அயனி	அணைவின் பிரிகையினுடைய சமன்பாடு	நிலையில்லாமை மாறிலி K நிலையில்லாமை	pK நிலையில்லாமை = - log K நிலையில்லாமை
Ag^+	$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$	6.8×10^{-8}	7.2
	$[AgS_2O_3]^- \rightleftharpoons Ag^+ + S_2O_3^{--}$	1×10^{-13}	13.0
	$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$	1×10^{-21}	21.0
Al^{+++}	$[AlF_6]^{---} \rightleftharpoons Al^{+++} + 6F^-$	2×10^{-24}	23.7
Cd^{++}	$[Cd(NH_3)_4]^{++} \rightleftharpoons Cd^{++} + 4NH_3$	1×10^{-7}	7.0
	$[CdCl_4]^{--} \rightleftharpoons Cd^{++} + 4Cl^-$	9×10^{-3}	2.05
	$[Cd(CN)_4]^{--} \rightleftharpoons Cd^{++} + 4CN^-$	1.4×10^{-17}	16.85
Co^{++}	$[Co(NH_3)_6]^{++} \rightleftharpoons Co^{++} + 6NH_3$	1.25×10^{-5}	4.91
	$[Co(CNS)_4]^{--} \rightleftharpoons Co^{++} + 4CNS^-$	1×10^{-3}	3.0
Co^{+++}	$[Co(NH_3)_6]^{+++} \rightleftharpoons Co^{+++} + 6NH_3$	6×10^{-36}	35.22
Cu^{++}	$[Cu(NH_3)_4]^{++} \rightleftharpoons Cu^{++} + 4NH_3$	4.6×10^{-14}	13.34
Fe^{++}	$[Fe(CN)_6]^{====} \rightleftharpoons Fe^{++} + 6CN^-$	5×10^{-37}	36.30
Fe^{+++}	$[Fe(CN)_6]^{---} \rightleftharpoons Fe^{+++} + 6CN^-$	5×10^{-44}	43.30

V. தொடர்ச்சி

அணைவின் மைய அயனி	அணைவின் பிரிகையினுடைய சமன்பாடு	நிலையில்லாமை மாறிலி K நிலையில்லாமை	pK நிலையில்லாமை = —log K நிலையில்லாமை
Cu^+	$[Cu(CN)_4]^{---} \rightleftharpoons Cu^+ + 4CN^-$	5×10^{-28}	27.30
Hg^{++}	$[Hg(CNS)_4]^{--} \rightleftharpoons Hg^{++} + 4CNS^-$	1×10^{-22}	22.0
	$[HgCl_4]^{--} \rightleftharpoons Hg^{++} + 4Cl^-$	6×10^{-17}	16.22
	$[HgI_4]^{--} \rightleftharpoons Hg^{++} + 4I^-$	5×10^{-31}	30.30
Ni^{++}	$[Ni(NH_3)_6]^{--} \rightleftharpoons Ni^{++} + 6NH_3$	6×10^{-9}	8.22
	$[Ni(CN)_4]^{--} \rightleftharpoons Ni^{++} + 4CN^-$	3×10^{-16}	15.52
Sn^{++++}	$[SnCl_6]^{---} \rightleftharpoons Sn^{++++} + 6Cl^-$	1.5×10^{-1}	0.82
Zn^{++}	$[Zn(NH_3)_4]^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + 4NH_3$	3.5×10^{-10}	9.46
	$[Zn(CN)_4]^{--} \rightleftharpoons Zn^{++} + 4CN^-$	2×10^{-17}	16.70
	$[Zn(C_2O_4)_3]^{==} \rightleftharpoons Zn^{++} + 3C_2O_4^{--}$	1×10^{-9}	9 0

VI. தாங்கல் கலவைகளைத் தயாரித்தல்

pH	தயாரிப்பு முறை
0	1.3 N ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் (வினைத்திறன் குணகத்திற்கு சரி செய்யப்பட்டது)
1	194 மி. லி. 0.1N HCl-க்கு 0.75 கி. KCl-ஐ சேர்த்து 200 மி. லி -க்கு நீருடன் விளாவு
2	21.2 மி.லி. 0.1N HCl-க்கு 0.75 கி. KCl-ஐ சேர்த்து 200 மி.லி.-க்கு நீருடன் விளாவு
3	102.75 மி.லி. 0.2M சோடியம் பாஸ்பேட்டை, ($Na_2HPO_4 . 2H_2O$), 397.25 மி.லி. 0.1M சிட்ரிக் அமிலத்துடன், $C_6H_8O_7.H_2O$ கலக்கு
4	192.75 மி. லி. 0.2M $Na_2HPO_4 . 2H_2O$-டன் 307.25 மி. லி. 0.1M சிட்ரிக் அமிலத்தை $C_6H_8O_7 . H_2O$ கலக்கு
5	257.5 மி. லி. 0.2M $Na_2HPO_4 . 2H_2O$-ஐ 292.5 மி.லி. 0.1 M சிட்ரிக் அமிலத்துடன், $C_6H_8O_7.H_2O$ கலக்கு
6	315.75 மி. லி. 0.2M $Na_2HPO_4 . 2H_2O$-ஐ 184.25 மி. லி. 0·1M சிட்ரிக் அமிலத்துடன், $C_6H_8O_7 . H_2O$ கலக்கு
7	411.75 மி.லி. 0.2M $Na_2HPO_4 . 2H_2O$-ஐ 88.25 மி.லி. 0.1M சிட்ரிக் அமிலத்துடன், $C_6H_8O_7 . H_2O$ கலக்கு
8	483.25 மி.லி. 0.2M $Na_2HPO_4 . 2H_2O$-ஐ 13.75 மி.லி. 0.1M சிட்ரிச் அமிலத்துடன், $C_6H_8O_7 . H_2O$ கலக்கு

VI. தொடர்ச்சி

pH	தயாரிப்பு முறை
9	106.5 மி. லி. 0.1M NaOH-ஐ 250 மி. லி. 0.1M போரிக் அமிலக் கரைசலுடன் கலக்கு
10	219.5 மி. லி. 0.1M NaOH-ஐ 250 மி. லி. 0.1N KCl-ல் உள்ள 250 மி.லி. 0.1M போரிக் அமிலக் கரைசலுடன் கலக்கு
11	120 மி.லி. 0.1M NaOH-ஐ 400 மி.லி. 0.15M $Na_2HPO_4.2H_2O$-டன் கலக்கு
12	300 மி.லி. 0.1M NaOH-ஐ 200 மி.லி. 0.15M $Na_2HPO_4 . 2H_2O$-டன் கலக்கு
13	0.1M NaOH

VII. pH-ஐ நிர்ணயித்தலுக்கான நிறங்காட்டிகள்

நிறங்காட்டி	அளவெல்லை	நிறம்*		நிறங்காட்டிக் கரைசலை தயாரித்தல்
		அமில வடிவம்	கார வடிவம்	
மெத்தில் வயலட்**	0–2	பச்சை	கருஞ் சிவப்பு	100 மி. லி. நீரில் 0.042 கி. நிறங்காட்டி கரைக்கப் படுகிறது
தைமால் புளூ	1.2–2.8	சிவப்பு	மஞ்சள்	100 மி.லி. 50% எத்தில் ஆல்கஹாலில் 0.2 கி. நிறங்காட்டி கரைக்கப் படுகிறது
,,	8.0–9.6	மஞ்சள்	நீலம்	—
மெத்தில் ஆரஞ்சு	3.1–4.4	ஊதா	ஆரஞ்சு மஞ்சள்	0.035 கி. நிறங்காட்டி 100 மி. லி. நீரில் கரைக்கப்படுகிறது
மெத்தில் ரெட்	4.4–6.2	சிவப்பு	மஞ்சள்	0.1 கி. நிறங்காட்டி 100 மி. லி. எத்தில் ஆல்கஹாலில் கரைக்கப்படுகிறது
பீனல் ரெட்	6.8–8.0	மஞ்சள்	சிவப்பு	0.1 கி. நிறங்காட்டி 100 மி. லி. 25% எத்தில் ஆல்கஹாலில் கரைக்கப்படுகிறது

VII. தொடர்ச்சி

நிறங்காட்டி	அளவெல்லை	நிறம்*		நிறங்காட்டிக் கரைசலை தயாரித்தல்
		அமில வடிவம்	கார வடிவம்	
பினுப்தலின்	8.0–10.0	நிறமற்றது	சிவப்பு	0.1 கி. நிறங்காட்டி 100 மி. லி. எத்தில் ஆல்கஹாலில் கரைக்கப்படுகிறது
தைமால்ப்தலின்	9.3–10.5	நிறமற்றது	நீலம்	0.5 கி. நிறங்காட்டி 100 மி. லி. எத்தில் ஆல்கஹாலில் கரைக்கப்படுகிறது
கோல்தாஃபின் பொது மூல நிறங்காட்டி	2.0–10.0	ப. 82 பார்	ப.82 பார்	பின்வரும் கன அளவில் பல்வேறு நிறங்காட்டிகளின் 0.1% ஆல்கஹால் கரைசல்கள் கலக்கப்படுகின்றன ! (அ) 15 மி. லி. டைமெத்தில் அமினோ அஸோபென்சீன் (ஆ) 20 மி. லி. புரோமோ தைமால் புளூ (இ) 5 மி. லி. மெத்தில் ரெட் (ஈ) 20 மி. லி. பினுப்தலின் (உ) 20 மி.லி. தைமால்ப்தலின்***

* அளவெல்லையின் கீழ்வரம்பிலும் அதற்குக் கீழும் அமில வடிவத்தின் நிறம் உள்ளது; மேல் வரம்பிலும் அதன் மேலும் கார வடிவத்தின் நிறம் தோன்றுகிறது.

** மெத்தில் வயலட் pH=1 உள்ளபோது நீல நிறமாயுள்ளது.

*** இந்த நிறங்காட்டிகளின் தூளிலிருந்து பெறப்பட்ட தயாரிப்பு கலவை வாணிபத் துறையில் ZIV1 என்ற பெயரில் கிடைக்கிறது. ஒரு கண்ணடிச் சிமிழில் 0.16 கி. கலவை உள்ளது. இதிலுள்ளதை 100 மி. லி. 80% எத்தில் ஆல்கஹாலில் கரைக்கவேண்டும். D.I. மெண்டலீபின் பொது ஒன்றிய வேதி மன்றத்தினுடைய ரீஹா ஆய்வுக்கூடம் விற்பனை செய்யும் பொது மூல நிறங்காட்டிபற்றி முன்பே கூறப்பட்டுள்ளது.

VIII. நியம ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்கள்

குறியீடுகள்: (g) = வாயு; (liq) = திரவம்; (s) = திண்மம்

ஒடுங்கிய வடிவம்	எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை	ஏற்ற வடிவம்	மின்னழுத்தம் Eo வோல்ட்
Li(s)	1e	Li^+	−2.96
K(s)	1e	K^+	−2.92
Ca(s)	2e	Ca^{++}	−2.76
Na(s)	1e	Na^+	−2.71
Mg(s)	2e	Mg^{++}	−2.34
Al(s)	3e	Al^{+++}	−1.30
Mn(s)	2e	Mn^{++}	−1.10
Zn(s)	2e	Zn^{++}	−0.76
S^{--}	2e	S(s)	−0.51
Fe(s)	2e	Fe^{++}	−0.44
Cr^{++}	1e	Cr^{+++}	−0.41
Cd(s)	2e	Cd^{++}	−0.40
Ni(s)	2e	Ni^{++}	−0.23
Sn(s)	2e	Sn^{++}	−0.14
Pb(s)	2e	Pb^{++}	−0.13
Fe(s)	3e	Fe^{+++}	−0.04
$H_2(g)$	2e	$2H^+$	0.00
Sn(s)	4e	Sn^{++++}	0.01
$2S_2O_3^{--}$	2e	$S_4O_6^{--}$	(0.1)
H_2S	2e	$S(s) + 2H^+$	0.14
Sn^{++}	2e	Sn^{++++}	0.15
Cu^+	1e	Cu^{++}	0.17
Sb(s)	3e	Sb^{+++}	0.20
$SO_3^{--} + H_2O$	2e	$SO_4^{--} + 2H^+$	0.22
Bi(s)	3e	Bi^{+++}	0.23
Cu(s)	2e	Cu^{++}	0.34
Cu(s)	1e	Cu^+	0.52
$MnO_2(s) + 4OH^-$	3e	$MnO_4^- + 2H_2 + O$	0.54
$2I^-$	2e	$I_2(s)$	0.54
$AsO_3^{---} + H_2O$	2e	$ASO_4^{---} + 2H^+$	0.57
MnO_4^{--}	1e	MnO_4^-	0.66
H_2O_2	2e	$O_2(g) + 2H^+$	0.68
Fe^{++}	1e	Fe^{+++}	0.77
$NO_2(g) + H_2O$	1e	$NO_3^- + 2H^+$	0.77
Ag(s)	1e	Ag^+	0.80
Hg(liq)	2e	Hg^{++}	0.86
$NH_4^+ + 3H_2O$	8e	$NO_3^- + 10H^+$	0.87
$NO(g) + 2H_2O$	3e	$NO_3^- + 4H^+$	0.95
$NO(g) + H_2O$	1e	$HNO_2 + H^+$	0.98
$2Br^-$	2e	$Br_2(liq)$	1.07

VIII. தொடர்ச்சி

ஒடுங்கிய வடிவம்	எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை	ஏற்ற வடிவம்	மின்னழுத்தம் Eo வோல்ட்
$I^- + 3H_2O$	6e	$IO_3^- + 6H^+$	1.08
$I_2(s) + 6H_2O$	10e	$2IO_3^- + 12H^+$	1.20
$2H_2O$	4e	$O_2(g) + 4H^+$	1.23
$Mn^{++} + 2H_2O$	2e	$MnO_2(s) + 4H^+$	1.24
An(s)	3e	An^{+++}	1.29
$Br^- + H_2O$	2e	$HBro + H^+$	1.35
$2Cl^-$	2e	$Cl_2(g)$	1.36
$2Cr^{+++} + 7H_2O$	6e	$Cr_2O_7^{--} + 14H^+$	1.36
$Cl^- + 3H_2O$	6e	$ClO_3^- + 6H^+$	1.44
$Pb^{++} + 2H_2O$	2e	$PbO_2(s) + 4H^+$	1.46
Au(s)	1e	Au^+	1.50
$Mn^{++} + 4H_2O$	5e	$MnO_4^- + 8H^+$	1.51
$2H_2O$	2e	$H_2O_2 + 2H^+$	1.80
$Bi^{+++} + Na^+ + 3H_2O$	2e	$NaBiO_3(s) + 6H^+$	>1.80
Co^{++}	1e	CO^{+++}	1.84
$2SO_4^{--}$	2e	$S_2O_8^{--}$	2.05
$O_2(g) + H_2O$	2e	$O_3(g) + 2H^+$	2.07
$2F^-$	2e	$F_2(g)$	2.85

IX. சில தனிமங்களின் அணு எடைகள்

தனிமம்	குறியீடு	அணு எடை	தனிமம்	குறியீடு	அணு எடை
அலுமினியம்	Al	26.98	ஹைட்ரஜன்	H	1.0080
ஆன்டிமனி	Sb	121.76	அயோடின்	I	126.91
ஆர்செனிக்	As	74.91	அயர்ன்	Fe	55.85
பேரியம்	Ba	137·36	லெட்	Pb	207.21
பிஸ்மத்	Bi	209·00	லித்தியம்	Li	6.940
போரன்	B	10·82	மக்னீசியம்	Mg	24.32
புரோமின்	Br	79 916	மாங்கனீஸ்	Mn	54.94
கேட்மியம்	Cd	112·41	மெர்க்குரி	Hg	200.61
சீஸியம்	Cs	132 91	மாலிப்டினம்	Mo	95.95
கால்சியம்	Ca	40.08	நிக்கல்	Ni	58.71
கார்பன்	C	12.011	நைட்ரஜன்	N	14.008
குளோரின்	Cl	35.457	ஆக்சிஜன்	O	16.
குரோமியம்	Cr	52.01	பல்லேடியம்	Pd	106.4
கோபால்ட்	Co	58.94	பாஸ்பரஸ்	P	30.975
காப்பர்	Cu	63.54	பிளாட்டினம்	Pt	195.09
ஃபுளூரின்	F	19.00	பொட்டாசியம்	K	39.100
கோல்டு	Au	197.00	ரேடியம்	Ra	226.05

IX. தொடர்ச்சி

தனிமம்	குறி யீடு	அணு எடை	தனிமம்	குறி யீடு	அணு எடை
செலீனியம்	Se	78.96	டின்	Sn	118.70
சிலிக்கன்	Si	28.09	டைட்டேனியம்	Ti	47.90
சில்வர்	Ag	107.880	டங்ஸ்டன்	W	183.86
சோடியம்	Na	22.991	யுரேனியம்	U	238.07
ஸ்டிரான்ஷியம்	Sr	87.63	வனேடியம்	V	50.95
சல்பர்	S	32.066	சிங்க்	Zn	65.38

கலைச்சொற்கள்

A

Absolute alcohol	—	தனி ஆல்கஹால்
Absolute temperature	—	தனி வெப்பநிலை
Absorption	—	உறிஞ்சல்
Acids	—	அமிலங்கள்
Acid an hydride	—	அமில நீரிலி
Acid base indicators	—	அமில கார நிறங்காட்டிகள்
Acidity (of a base)	—	(காரத்தின்) அமிலத்துவம்
Acidulated	—	அமிலம் சேர்ந்த
Activity	—	வினைத்திறன்
Activity coefficient	—	வினைத்திறன் குணகம்
Activated	—	கிளர்வுற்ற
Activated state	—	கிளர்வுற்ற நிலை
Activation energy	—	கிளர்வுகொள் ஆற்றல்
Active mass	—	வினைபடு பொருண்மை
Agate	—	பளிங்கு
Air tight	—	காற்றுப் புகாத
Alchemist	—	இரசவாதி
Alkalies	—	காரங்கள்
Alloys	—	உலோகக் கலவைகள்
Amalgam	—	இரசக் கலவை
Amorphous	—	தூள்போன்ற
Amphoteric	—	ஈரியல்பு
Analysis	—	பகுப்பாய்வு
Analytical Chemistry	—	பகுப்பாய்வு வேதியியல்
Analytical separation	—	பகுத்துப் பிரித்தல்
Anhydride	—	நீரிலி
Anhydrous	—	நீரற்ற
Anion	—	நேர் அயனி
Anode	—	நேர்மின் முனை
Anomaly	—	முரண்பாடு
Apparatus	—	கருவி

Apparent	—	வெளிப்படையான
Application	—	பயன்
Appreciable	—	கணிசமான
Approximate	—	தோராயமான
Aqua regia	—	இராஜத் திராவகம்
Aqueous	—	நீரிய
Asbestos	—	கல்நார்
Assay	—	மதிப்பீடு
Assumption	—	புனைவு
Asymmetry	—	சீர்மையற்ற
Atmosphere	—	வளிமண்டலம்
Atmospheric pressure	—	வளிமண்டல அழுத்தம்
Atomic number	—	அணு எண்
Atomic structure	—	அணு உள்ளமைப்பு
Auto catalyst	—	சுய வினைவேகமாற்றி

B

Bad conductor	—	அரிதிற் கடத்தி
Band	—	பட்டை
Basicity (of acids)	—	அமிலங்களின் காரத்துவம்
Basic salt	—	கார உப்பு
Basin	—	தகழி
Bath	—	தொட்டி
Battery	—	மின்கல அடுக்கு
Beaker	—	முகவை
Biochemistry	—	உயிர் வேதியியல்
Biology	—	உயிரியல்
Blank experiment	—	வெற்றுச் சோதனை
Bleaching agent	—	வெளுக்கும் பொருள்
Bleaching powder	—	சலவைத் தூள்
Blow pipe	—	ஊது குழல்
Boiler	—	கொதிகலம்
Boiling point	—	கொதிநிலை
Bond	—	பிணைப்பு
Borax	—	வெண்காரம்
Borax bead	—	வெண்கார மணி
Brass	—	பித்தளை
Brittle	—	நொறுங்கும்
Buffer action	—	தாங்கல் வினை

Buffer mixture — தாங்கல் கலவை
Buffer solution — தாங்கல் கரைசல்
Bunsen burner — புன்சன் எரிகருவி
Bye product — உடன் விளைவு

C

Calcination — நீற்றுதல்
Calcine — நீற்று
Calculate — கணக்கிடு
Calibration — அளவு குறித்தல்
Calomel — காலோமல்
Calorie — கலோரி
Capillary attraction — தந்துகிக் கவர்ச்சி
Capillary tube — தந்துகிக் குழாய்
Catalysis — வினைவேகமாற்றியியல்
Catalyst — வினைவேகமாற்றி
Cathode — எதிர் மின் முனை
Cation — எதிர் அயனி
Caustic alkali — கடுங்காரம்
Caustic potash — எரி பொட்டாஷ்
Caustic soda — எரிசோடா
Cell (electricity) — மின்கலம்
Cell standard — நியம மின்கலம்
Ceramics — பீங்கான் சாமான்கள்
Charge — மின்னேற்றம்
Chart — விளக்கப்படம்
Chemical analysis — வேதியியற் பகுப்பாய்வு
Chemical affinity — வேதி நாட்டம்
Chemical constitution — வேதி உள்ளமைப்பு
Chemical equilibrium — வேதிச் சமநிலை
Chemical kinetics — வேதி வினைவேக இயல்
Chemical thermodynamics — வேதி ஆற்றல் இயல்
Chemistry analytical — பகுப்பாய்வு வேதியியல்
Chemistry applied — பயன்முறை வேதியியல்
Chemistry industrial — தொழில்முறை வேதியியல்
Chemistry inorganic — கனிம வேதியியல்
Chemistry macro — பேரளவு வேதியியல்
Chemistry micro — நுண்ணளவு வேதியியல்
Chemistry organic — கரிம வேதியியல்
Chemistry physical — பௌதிக வேதியியல்

Chemistry semimicro	—	சிற்றளவு வேதியியல்
Chromotography	—	வண்ணப் படிவுப் பிரிகை
Classification	—	வகையீடு
Clay	—	களிமண்
Coagulation	—	தோய்தல்
Co-efficient of viscosity	—	பாகுநிலைக் குணகம்
Coke	—	கல்கரி
Colloid	—	கூழ்மம்
Colloid lyophilic	—	கரைப்பான் கவர் கூழ்
Colloid byophobic	—	கரைப்பான் வெறுக்கும் கூழ்
Colloidal dispersion	—	கூழ் பிரிகை நிலை
Column	—	பத்தி
Combustion	—	எரிதல்
Common ion effect	—	பொது அயனி விளைவு
Complexes	—	அணைவுச் சேர்மங்கள்
Component	—	கூறு
Composition	—	இயைபு
Composition gravimetric	—	எடைவீத இயைபு
Concentrated	—	செறிவுமிக்க
Concentration	—	செறிவு
Concept	—	கருத்து
Conductance equivalent	—	சமான எடை கடத்துத் [திறன்
Conical flask	—	கூம்புக் குடுவை
Conjugate	—	இணை
Contents	—	உள்ளடக்கம்
Co-ordinate bond	—	ஈதல் பிணைப்பு
Co-ordination number	—	ஈதல் எண்
Co-precipitation	—	சக வீழ்படிவடைதல்
Cork	—	தக்கை
Couple	—	இரட்டை
Crucible	—	மூசை
Crude	—	பண்படா, கச்சா
Crystal	—	படிகம்
Crystalline	—	படிகமான
Crystalisation	—	படிகமாதல்

D

Data	—	தரவு, புள்ளி விவரங்கள்,
Decantation	—	தெளியவைத்து இறுத்தல்

Decay	—	அழிவு
Decolourisation	—	நிறநீக்கம்
Decompose	—	சிதை
Decomposition	—	சிதைவு
Decripitation	—	வெடித்துப் பொரிதல்
Defect	—	குறைபாடு
Define	—	வரையறு
Degree of dissociation	—	பிரிகை வீதம்
Dehydration	—	நீர்நீக்கம்
Density	—	அடர்த்தி
Deposit	—	படிவு
Dibasic	—	இருகாரத்துவம்
Diffusion	—	விரவுதல்
Dilute	—	நீர்த்த, விளாவு
Dilution law	—	விளாவுதல் விதி
Dilution limit	—	விளாவுதல் எல்லை
Dipole	—	இருமுனையி
Discrepancy	—	முரண்பாடு
Dissociation	—	பிரிகை
Dissociation constant	—	பிரிகை மாறிலி
Distillation	—	காய்ச்சி வடித்தல்
Double salt	—	இரட்டை உப்பு

E

Effervescence	—	நுரைத்தல்
Electro chemistry	—	மின் வேதியியல்
Electrode potential	—	மின்முனை அழுத்தம்
Electrolysis	—	மின்னாற் பகுப்பு
Electrolyte	—	மின்பகுளி
Electromotive force	—	மின் உந்து விசை
Electron	—	எலக்ட்ரான்
Electronic structure	—	எலக்ட்ரான் அமைப்பு
Element	—	தனிமம்
Emulsion	—	பால்மம்
Emulsifier	—	பால்மம் ஆக்கி
Equilibrium	—	சமநிலை
Equilibrium constant	—	சமநிலை மாறிலி

Equivalent weight — சமான எடை
Error — பிழை
Extraction — சாறு இறக்கல்

F

Factor — குணகம்
Fertiliser — உரம்
Film — படலம்
Filtrate — வடிநீர்
Filtration — வடிகட்டுதல்
Flame — சுடர்
Flame oxidising — ஆக்சிஜனேற்றும் சுடர்
Flame reducing — ஒடுக்கும் சுடர்
Flame test — சுடர்ச் சோதனை
Flask — குடுவை
Force — விசை
Formula — வாய்பாடு
Fractional distillation — பின்னக்காய்ச்சி வடித்தல்
Freezing mixture — உறை கலவை
Fuel — எரிபொருள்
Furnace — உலை
Fusion — உருக்குதல்

G

Gas — வாயு
Gas ideal — கொள்கை வாயு
Gas real — இயல்பு வாயு
Gauze wire — கம்பி வலை
Gel — களி
Geology — புவியியல்
Glass wool — கண்ணாடிப் பஞ்சு
Granulated — ரவையாக்கப்பட்ட
Graph — வரைபடம்
Group — தொகுதி
Group reagent — தொகுதி வினைப்பொருள்

H

Half-cells — அரை மின்கலம்
Halogens — உப்பீனிகள்
Heterogeneous — பல்லினமான
Homogeneous — ஒருபடித்தான

Hydrolysis	—	நீராற் பகுப்பு
Hypothesis	—	கருதுகோள்

I

Immiscibility	—	கலவாமை
Impurity	—	மாசு
Inactive	—	வீரியமற்ற
Indicator	—	நிறங்காட்டி
Instability constant	—	நிலையில்லாமை மாறிலி
Investigation	—	ஆராய்தல்
Ionic product	—	அயனிப் பெருக்கம்
Ionic strength	—	அயனித் திறன்
Ionic theory	—	அயனிக் கொள்கை
Ionisation	—	அயனியாக்கல்
Isotope	—	ஐசடோப்பு

K

Kolthoff's universal indicator	—	கோல்தாஃபின் பொதுமூல நிறங்காட்டி
Kossel's theory	—	கோசல் கொள்கை

L

Lakes	—	தகட்டுப் படிவுகள்
Law	—	விதி
Law of mass action	—	நிறை தாக்க விதி
Ligand	—	ஈதல் தொகுதி
Lime milk	—	சுண்ணும்புக் குழம்பு
Lime quick	—	சுட்ட சுண்ணும்பு
Lime slaked	—	நீற்றிய சுண்ணும்பு
Lime water	—	சுண்ணும்பு நீர்
Lime stone	—	சுண்ணும்புக் கல்
Liquid	—	திரவம்

M

Malleable	—	தகடாக்கத்தக்க
Mass	—	நிறை, பொருண்மை
Mechanism	—	வழிமுறை
Medium	—	ஊடகம்
Melting point	—	உருகுநிலை
Meniscus	—	பிறைத் தளம்
Metal	—	உலோகம்
Metal filings	—	உலோகத் தூள்கள்

Metal foils	—	உலோகத் தாள்கள்
Metal turnings	—	உலோகத் துருவல்கள்
Metallurgy	—	உலோகவியல்
Micro analysis	—	நுண்ணளவு பகுப்பாய்வு
Micro crystalloscopic	—	நுண்படி ஆய்வு
Minimum	—	குறைந்தபட்சம்
Mixture	—	கலவை
Mortar and Pestle	—	கல்வமும் குழவியும்

N

Neutral	—	நடுநிலை
Non metal	—	அலோகம்
Non-polar solvent	—	மின்முனைவற்ற கரைப்பான்
Normality	—	நார்மாலிட்டி

O

Observation	—	கவனித்தல்
Ore	—	தாது
Osmosis	—	சவ்வூடு பரவுதல்
Osmotic pressure	—	சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம்
Oxidation	—	ஆக்சிஜனேற்றம்(அ)ஏற்றம்
Oxidation number	—	ஆக்சிஜனேற்ற எண்

P

Particle	—	துகள்
Passivity	—	செயலறு நிலை
Peptisation	—	கூழ் கரைசலாக்கல்
Periodic law	—	தனிம வரிசை அட்டவணை விழி
Periodic table	—	தனிம வரிசை அட்டவணை
pH	—	pH
Phenomenon	—	இயற்பாடு
Poles	—	மின்முனைகள்
Porous	—	நுண் துளைகளுள்ள
Power	—	திறன்
Pressure	—	அழுத்தம்
Procedure	—	செய்முறை
Process	—	செயல்முறை
Protection of colloids	—	கூழ்நிலைப் பாதுகாப்பு

Q

Qualitative	—	பண்பறி
Qualitative analysis	—	பண்பறி பகுப்பாய்வு
Quantitative analysis	—	பருமனறி பகுப்பாய்வு

R

Rate	—	வீதம்
Rate constant	—	வேக மாறிலி
Reactant	—	வினைபடு பொருள்
Reagent	—	வினைப்பொருள்
Residue	—	கசடு
Roasting	—	வறுத்தல்

S

Salt effect	—	உப்பு விளைவு
Sample	—	மாதிரி
Saturated	—	பூரித
Semi-micro analysis	—	சிற்றளவு பகுப்பு
Sink	—	கழிநீர்த் தொட்டி
Sols	—	கரை சால்கள்
Solubility	—	கரைதிறன்
Solubility product	—	கரைதிறன் பெருக்கம்
Solute	—	கரைபொருள்
Solution	—	கரைசல்
Solvent	—	கரைப்பான்
Soot	—	புகைக்கரி
Spatula	—	துடுப்பு
Spectrum	—	(நிற) நிரல்
Speed	—	வேகம்
Spot plate	—	பொட்டுச் சோதனை தட்டு
Spot test	—	பொட்டுச் சோதனை
Stabilisation	—	நிலைப்படுத்துதல்
Stablity constant	—	நிலைத்தன்மை மாறிலி
Stand	—	தாங்கி
Standard electrode	—	நியம மின்முனை
Standard flask	—	அளவறி குடுவை
Standard solution	—	அளவறி கரைசல்
Stirrer	—	கலக்கி
Stopper	—	அடைப்பான்
Strong acid	—	வீரியமிக்க அமிலம்

Strong base	— வீரியமிக்க காரம்
Structure	— அமைப்பு
Sublimation	— பதங்கமாதல்
Supersaturated	— மிகத் தெவிட்டிய
Suspension	— தொங்கல்

T

Temperature	— வெப்பநிலை
Theory	— கொள்கை
Transfer	— மாற்று
Transition elements	— இடைநிலைத் தனிமங்கள்

U

Unit	— அலகு
Universal indicator	— பொதுமூல நிறங்காட்டி
Unreacted	— வினைப்படாத
Unsaturated	— அபூரித

V

Vacuum	— வெற்றிடம்
Vacuum distillation	— வெற்றிட வடித்தல்
Valency	— இணை திறன்
Velocity	— திசை வேகம்
Viscosity	— பாகுத் தன்மை
Volatile	— எளிதில் ஆவியாவது
Volumetric analysis	— கனஅளவு அறிபகுப்பு

W

Wash bottle	— கழுவு சீசா
Waste	— கழிவு
Water bath	— நீர்த் தொட்டி
Water of crystallisation	— படிக நீர்
Wave length	— அலை நீளம்
Weak acid	— வீரியமற்ற அமிலம்
Weak base	— வீரியமற்ற காரம்
Weight	— எடை
Wet tests	— ஈரச் சோதனைகள்

பெயர்க் குறிப்பகராதி

பொருட் குறிப்பகராதி

அ

ச

ட

ம

ய

ர

ல

வ

வாசகர்களுக்கு

இந் நூலின் உள்ளடங்கிய பொருள், மொழிபெயர்ப்பு, புத்தகத்தின் உருவம் ஆகியவை பற்றிய உங்களுடைய அபிப்பிராயங்களை மிர் (Mir) வெளியீட்டு நிறுவனத்தார் நன்றியுடன் ஏற்றுக் கொள்வர். நீங்கள் குறிப்பிடும் மற்ற எந்தக் கருத்தையும் பெற நாங்கள் மகிழ்ச்சி அடைவோம்.

எங்கள் முகவரி: மிர் வெளியீட்டு நிறுவனம், 2, பெர்வீ ரிஷ்கி பெருலோக், மாஸ்கோ, USSR.

Printed at Jeevan Press, Madras-600 005